

SÉRIE A, N° 630.

N° D'ORDRE :
1966,

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. F. BOURION,

Agrégé des Sciences physiques,

Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université
de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR UN MODE GÉNÉRAL DE PRÉPARATION DES CHLORURES
ANHYDRES ET SES APPLICATIONS A L'ANALYSE CHIMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mars 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. A. HALLER,	{	<i>Président.</i>
G. URBAIN,		<i>Examineurs.</i>
JEAN PERRIN.		

PARIS.

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

ÉRIE A, N° 630.

N° D'ORDRE :

1366.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. F. BOURION.

Agrégé des Sciences physiques,
Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université
de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR UN MODE GÉNÉRAL DE PRÉPARATION DES CHLORURES
ANHYDRES ET SES APPLICATIONS A L'ANALYSE CHIMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mars 1910, devant la Commission d'Examen.



MM. A. HALLER,	<i>Président.</i>
G. URBAIN,	{ <i>Examineurs.</i>
JEAN PERRIN.	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55

—
1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
Professeurs.....	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	N.....	Physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Secrétaire.....	REMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	A. GUILLET.	

A

MONSIEUR G. URBAIN,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Homage d'affectueuse
et d'inaltérable reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552425_0010

A

MONSIEUR C. MATIGNON,

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

Témoignage de vive gratitude.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR UN MODE GÉNÉRAL

DE

PRÉPARATION DES CHLORURES ANHYDRES

ET SES APPLICATIONS

A L'ANALYSE CHIMIQUE.

INTRODUCTION.

Les chlorures anhydres sont des composés d'une importance considérable dans les réactions de la voie sèche; ils forment une des matières premières les plus utilisées, pour les recherches effectuées dans cette direction. La raison en est qu'ils se prêtent avec une grande souplesse aux réactions de double décomposition; aussi les emploie-t-on dans la préparation d'un grand nombre de corps simples et d'un certain nombre de composés binaires.

Historiquement, c'est à partir de leurs chlorures que bon nombre de corps simples ont été isolés. Dans cet ordre d'idées, je rappellerai seulement les préparations classiques du silicium par Berzélius, du magnésium par Bussy, et de l'aluminium par Wöhler, puis par Sainte-Claire Deville; pour les obtenir, ces savants réduisirent les chlorures anhydres par le potassium ou le sodium.

Dans les procédés électrolytiques presque universellement adoptés aujourd'hui, c'est encore aux chlorures anhydres ou à leurs combinaisons avec les chlorures alcalins qu'on s'adresse le plus souvent.

Dans ces dernières années, on a fréquemment fait usage des chlorures anhydres pour préparer les sulfures ⁽¹⁾ ⁽²⁾, les sélénures et les tellures ⁽³⁾, les phosphures ⁽⁴⁾, les arsénures ⁽⁵⁾ et les azotures ⁽⁶⁾ métalliques, par double décomposition avec des corps appropriés. Je ne cite que pour mémoire les réactions déjà anciennes et très générales des gaz bromhydrique et iodhydrique sur les chlorures métalliques, qui permettent la préparation des bromures et des iodures correspondants.

Or, les chlorures anhydres ne sont qu'exceptionnellement des produits naturels; et encore, aucun de ces derniers n'est suffisamment pur pour être directement utilisé dans une réaction d'un des types qui précèdent.

Les chlorures anhydres sont donc essentiellement des composés obtenus d'une manière artificielle; mais leur préparation est assez délicate; la principale difficulté vient de ce qu'ils sont très facilement transformés en oxydes ou oxychlorures par la plus petite trace d'humidité; à cause de leur rôle important, on s'est de tout temps efforcé d'améliorer les anciennes méthodes de préparation, ou d'en créer de nouvelles, plus pratiques.

Le présent travail a précisément pour objet l'étude d'un nouveau procédé de préparation des chlorures anhydres et de son application à l'analyse chimique; on en com-

(¹) MOURLOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVII, 1899, p. 558-559.

(²) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. XC, 1880, p. 817.

(³) COLANI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XII, 1907, p. 80-86.

(⁴) GRANGER, *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 190.

(⁵) VIGOUROUX, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 426.

(⁶) GUNTZ, *Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 738.

prendra mieux l'importance, à la suite d'un historique rapide sur les travaux des chimistes dans cette voie.

Les chlorures anhydres, sauf pour quelques métalloïdes comme l'oxygène, l'azote et le carbone, et les métaux précieux, s'obtiennent facilement quand on fait agir le chlore et quelquefois le gaz chlorhydrique ou certains agents de chloruration sur le métalloïde, ou sur le métal.

Cette méthode, qui se présentait le plus naturellement à l'esprit, à cause de sa simplicité, a été largement employée par les chimistes du commencement du siècle dernier, et Berzélius, auquel on doit l'isolement d'un si grand nombre de corps simples, n'a pas préparé moins de sept chlorures par ce procédé.

Mais cette méthode n'est devenue véritablement pratique qu'entre les mains d'Henri Moissan ⁽¹⁾ et de ses élèves; en faisant agir le chlore sur les métaux, leurs fontes ou leurs carbures obtenus au four électrique, ils ont pu préparer un grand nombre de chlorures métalliques. Toutefois, ce procédé, qui est un bon mode de préparation lorsque les chlorures sont suffisamment volatils pour pouvoir être séparés par distillation du résidu de graphite, n'est plus qu'un mode de formation dans le cas des chlorures fixes, comme ceux du groupe des terres rares.

Il convient également de rattacher à ce type de préparation l'action du chlore ou du gaz chlorhydrique sur certains métaux ou alliages industriels, obtenus par l'aluminothermie; c'est ainsi que peuvent aisément être préparés actuellement le chlorure de manganèse, le chlorure de silicium ⁽²⁾ ⁽³⁾ à partir de ferrosiliciums riches en

⁽¹⁾ MOISSAN, *Le Four électrique*, Paris, 1897.

⁽²⁾ H.-N. WARREN, *Chemiker Zeitung*, t. LX, 1899, p. 158.

⁽³⁾ E. VIGOUROUX, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 334.

silicium, et le chlorure titanique $TiCl_4$ à partir de ferrotitanes riches en titane ⁽¹⁾.

Cette méthode est évidemment en défaut toutes les fois que le corps simple n'a pas été isolé ou lorsqu'on ne sait le préparer qu'à partir du chlorure anhydre,

On s'adresse alors à un composé du corps simple dont on veut préparer le chlorure; ce composé est généralement l'Oxyde.

Dans le cas des éléments très électropositifs, dont la chaleur de formation du chlorure est toujours plus grande que celle de l'oxyde, il semble qu'il n'y ait qu'à faire agir le chlore sur l'oxyde, pour obtenir le chlorure; or, dans la plupart des cas, on n'a ainsi qu'une substitution partielle du chlore à l'oxygène; elle aboutit à la formation d'un oxychlorure.

On arrive à de meilleurs résultats en faisant réagir sur ces oxydes le gaz chlorhydrique ou le chlorhydrate d'ammoniaque. Il est cependant difficile, du moins avec le gaz chlorhydrique, d'obtenir des transformations complètes de quantités d'oxydes un peu considérables.

Dans le cas des éléments électronégatifs, ou faiblement électropositifs, le chlorure étant moins exothermique que l'oxyde, la préparation du chlorure par action du chlore, ou même du gaz chlorhydrique sur l'oxyde, est généralement impossible.

Dès 1824, OErstedt ⁽²⁾ indiqua un procédé universel de transformation des oxydes en chlorures anhydres, par l'emploi simultané du chlore et du charbon. Cette réaction, appliquée d'abord à l'alumine par le chimiste suédois et généralisée plus tard par Wöhler, H. Rose, Dumas et Ebelmen, ne présente pas d'exception : aucun

⁽¹⁾ E. VIGOUROUX et G. ARRIVANT, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 485.

⁽²⁾ OERSTEDT, *Over D. vid. Selks. Forts.*, t. XXV.

oxyde ne résiste à ce procédé de chloruration. On remarquera toutefois qu'il ne convient pas aux chlorures fixes qui sont, à la fin de l'opération, mélangés d'un excès de charbon; il exige, en outre, une manipulation longue et désagréable, et le mélange volumineux d'oxyde et de charbon ne permet de préparer qu'une petite quantité de chlorure à la fois.

On a proposé, depuis, un certain nombre de méthodes dérivées, qui sont venues modifier, d'une façon très heureuse, le vieux procédé d'OErstedt, en faisant entrer le carbone réducteur dans une combinaison gazeuse contenant en outre, dans certains cas, le chlore nécessaire à la chloruration.

Une des premières en date est la méthode au tétrachlorure de carbone CCl_4 , imaginée par Demarçay ⁽¹⁾ et publiée vers la même époque, par Quantin ⁽²⁾, en France, et par Lothar Meyer, en Allemagne. Ces savants l'appliquèrent à la préparation d'un très grand nombre de chlorures volatils; Quantin montra, en outre, la possibilité de transformer à l'aide de ce réactif un certain nombre de sels métalliques (carbonates et sulfates alcalins, carbonates et phosphates alcalino-terreux, phosphates basiques de fer, silicates et borates basiques de fer et d'alumine), en chlorures correspondants.

Il y a quelques années, MM. Matignon et Delépine ⁽⁴⁾, puis M. von Bolton ⁽⁵⁾, ont pu préparer le chlorure de thorium ThCl_4 par action du tétrachlorure de carbone sur la thorine.

⁽¹⁾ DEMARÇAY, *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 111.

⁽²⁾ QUANTIN, *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 223, et t. CVI, 1888, p. 1074.

⁽³⁾ LOTHAR MEYER, *Bericht der deutsch. chem. Gesellsch.*, 28 mars 1887.

⁽⁴⁾ MATIGNON et DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 37.

⁽⁵⁾ VON BOLTON, *Zeitschrift f. electroch. und angew. Ch.*, t. XIV, 20 novembre 1908, p. 768.

Tout récemment, M. Camboulives ⁽¹⁾ a étendu le procédé de Demarçay à la préparation des chlorures fixes et à l'attaque de certains minéraux.

Le pouvoir chlorurant du tétrachlorure de carbone semble cependant être inférieur à celui du mélange de chlore et de charbon, car, d'après MM. Quantin et Camboulives, il ne réagit pas sur la silice pure.

Quelques années avant la publication de Demarçay, M. Riban ⁽²⁾ avait très élégamment transformé le phosphate de chaux naturel en oxychlorure POCl^3 et en chlorure de calcium, par le mélange de chlore et d'oxyde de carbone.

MM. Matignon et Delépine, en faisant réagir ce mélange sur la thorine, l'ont transformée très lentement en chlorure ThCl^4 .

J'ai constaté de même une transformation très lente de l'acide titanique en chlorure de titane TiCl^4 par l'emploi de ce mélange chlorurant.

Tout récemment, M. Chauvenet ⁽³⁾ a utilisé la combinaison des deux gaz précédents, l'oxychlorure de carbone COCl^2 , à la préparation du chlorure de thorium ThCl^4 , à partir de la thorine.

Je signale enfin, dans le même ordre d'idées, l'obtention du chlorure de silicium par Faure ⁽⁴⁾ qui faisait agir sur la silice du gaz chlorhydrique mélangé de vapeurs d'hydrocarbures, et la préparation par M. Renz ⁽⁵⁾ des tétrachlorures de titane et d'étain, en dirigeant des vapeurs de chloroforme sur les oxydes titanique et stannique.

Un autre mode de transformation des oxydes en chlorures est basé sur l'emploi du perchlorure de phosphore.

⁽¹⁾ CAMBOULIVES, *Comptes rendus*, t. CL, p. 175 et 221.

⁽²⁾ RIBAN, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, 1883, p. 14.

⁽³⁾ CHAUVENET, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 1046.

⁽⁴⁾ FAURE, *Comptes rendus*, t. CVII, 1888, p. 339.

⁽⁵⁾ C. RENZ, *Deutsch. Chem.*, t. XXXIX, 1906, p. 246-250.

Il semblerait même que cette méthode fût plus avantageuse que la précédente, à cause des propriétés réductrices du phosphore, supérieures à celles du charbon; nous allons voir qu'il n'en est rien; Weber (¹), qui paraît en être le créateur, l'a appliquée aux oxydes stannique, titanique et silicique. Depuis, MM. Smith et Harrys (²) ont transformé tous les dioxydes du groupe IV du système périodique en chlorures correspondants, par l'action du perchlorure de phosphore sous pression. M. Pennington (³) a pu également préparer de cette manière un certain nombre de chlorures volatils.

Cette méthode, qui exige la technique du tube scellé, ne doit être considérée que comme un mode de formation, car elle ne permet ainsi de préparer que de petites quantités de chlorures, combinés dans la plupart des cas à un excès de réactif chlorurant, dont il est difficile de les débarrasser complètement.

Néanmoins, cette méthode est intéressante, parce qu'elle permet d'opérer à basse température (on ne dépasse pas 180° à 200°).

Les oxydes ne sont pas les seuls composés dont on parle, pour la préparation des chlorures anhydres.

Parfois, on utilise l'action du chlore ou du gaz chlorhydrique sur les sulfures; cette réaction exige, pour donner de bons résultats, que le sulfure soit rigoureusement exempt d'oxygène; à cause de cela, elle ne constitue généralement qu'un mode de formation. Pour le tungstène (⁴) cependant, c'est le meilleur procédé de préparation de l'hexachlorure $TuCl_6$.

(¹) WEBER, *Jahresb.*, 1859, p. 77.

(²) E.-F. SMITH et H.-B. HARRYS, *Americ. chem. Soc.*, t. XVII, p. 654.

(³) PENNINGTON, *Journ. americ. chem. Society*, t. XVIII, 1896.

(⁴) DEFACQZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXII, 1901, p. 245.

Mais de tous les composés autres que les oxydes, ce sont les chlorures hydratés qui sont le plus souvent utilisés pour la préparation des chlorures anhydres. La déshydratation des chlorures hydratés, effectuée dans un courant de gaz chlorhydrique, pour empêcher la formation d'oxychlorure, conduit, dans la plupart des cas, à des chlorures anhydres parfaitement purs. Cette réaction, qui est un excellent mode de préparation des chlorures d'éléments très électropositifs, n'a pas été étendue aux éléments faiblement positifs. Cependant, M. Venable⁽¹⁾ l'a appliquée avec succès à la préparation du chlorure de zirconium $ZrCl_4$.

Si nous jetons un coup d'œil d'ensemble sur les méthodes précédentes, nous voyons qu'aucune d'elles, à l'exception de la méthode de Demarçay, ne s'applique à la fois à la préparation des chlorures généralement fixes des éléments très électropositifs et des chlorures volatils.

Nous avons imaginé, M. Matignon⁽²⁾ et moi, un procédé qui diffère de la méthode d'OErstedt ou de ses dérivées, en ce que le carbone est remplacé par le soufre comme élément réducteur.

Nous avons montré que le mélange de chlore et du liquide rouge, désigné commercialement sous le nom de *bichlorure de soufre*, permettait, dans beaucoup de cas, de préparer commodément les chlorures anhydres à partir des oxydes ou des sels oxygénés.

J'ai alors poursuivi cette étude en étendant la méthode à un certain nombre d'oxydes que nous n'avions pas étudiés; je l'ai ensuite modifiée et simplifiée en remplaçant le mélange de chlore et de bichlorure de soufre par le protochlorure S^2Cl^2 , afin de la rendre applicable aux

(¹) F.-P. VENABLE, *Journ. of americ. chem. Soc.*, t. XVI, 1895, p. 469.

(²) C. MATIGNON et F. BOURION, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 631 et 760.

cas où, sous sa forme primitive, elle était en défaut.

Je l'ai en outre appliquée à la résolution de deux problèmes de Chimie analytique du plus haut intérêt : d'une part, à l'analyse des composés du tungstène et de ses minerais; d'autre part, à la séparation du thorium et du cérium, et du cérium d'avec le thorium et le glucinium, séparations qui se présentent dans l'analyse des mélanges éclairants et des cendres de manchons.

Ce travail a été fait tout entier dans le laboratoire de M. G. Urbain, dans l'atmosphère d'enthousiasme et d'ardeur créatrice que ce jeune Maître répand autour de lui. Je lui dois les conseils expérimentés qui m'ont permis de mener à bien ce travail et de lui donner l'orientation indiquée. Je lui adresse l'expression de ma très vive affection et de ma profonde reconnaissance.

Je remercie bien vivement M. Matignon, mon premier Maître, avec lequel j'avais commencé cette étude et qui n'a cessé de s'intéresser aux résultats de mes recherches. Je suis heureux de lui dire ici toute ma gratitude.

Je remercie bien affectueusement mon ami C. Scal, dont j'ai mis à profit les ressources ingénieuses de physicien dans la partie physique de cette étude.

Je remercie aussi M. Markétos, qui a bien voulu m'aider dans ce travail.

Avant de commencer l'étude proprement dite qui fait l'objet de ces recherches, je vais brièvement rappeler les travaux que j'ai publiés sur ce sujet, en collaboration avec M. Matignon.

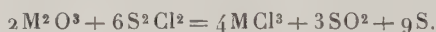
CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

EMPLOI DU MÉLANGE DE CHLORE ET DE BICHLORURE DE SOUFRE
COMME AGENT DE CHLORURATION.

Carius (¹), il y a environ un demi-siècle, et plus récemment MM. Oddo et Serra (²), sont, à ma connaissance, les seuls chimistes qui aient utilisé le chlorure de soufre comme agent de chloruration des composés oxygénés. Carius, en chauffant en tube scellé le protochlorure de soufre S^2Cl^2 avec de l'anhydride sulfurique ou du sulfate de sodium, a transformé le premier en chlorure de pyrosulfuryle et le second en chlorure de sodium, avec dépôt de soufre, conformément à l'équation



Les savants italiens ont transformé les anhydrides arsénieux et antimonieux, et l'oxyde correspondant de bismuth Bi^2O^3 en trichlorures, en les chauffant au réfri-gérant ascendant avec le chlorure de soufre S^2Cl^2 :

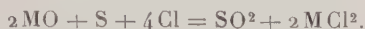


Aucun de ces chimistes ne semble avoir vu le parti qu'on pouvait tirer du chlorure de soufre pour la préparation des chlorures anhydres, et n'a tenté de généraliser des observations faites dans de rares cas particuliers. En réalité, la forme sous laquelle ils avaient employé le réactif chlorurant ne permettait pas cette généralisation. Nous allons voir cependant que le chlorure de soufre est un agent de chloruration d'une grande souplesse, supérieur, dans l'ensemble des cas, à ceux employés jusqu'à présent.

(¹) CARIUS, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, t. CVI, 1858, p. 291.

(²) G. ODDO et E. SERRA, *Gazz. chim. ital.*, 2^e série, t. XXIX, 1899, p. 355.

Pour effectuer la transformation des composés oxygénés en chlorures anhydres, nous avons, M. Matignon et moi, fait passer un mélange de chlore et de vapeurs de bichlorure de soufre sur ces composés chauffés à des températures convenables. Dans ces conditions, il n'y a pas dépôt de soufre, et l'équation de chloruration d'un oxyde MO s'écrit



Bien que le soufre ait un pouvoir réducteur inférieur à celui du carbone, on peut dire que dans tous les cas la chloruration se fait par ce procédé, à plus basse température que par la méthode d'OErstedt-Wöhler ou les méthodes dérivées. C'est un fait bien connu, du reste, que le soufre introduit dans une matière organique en abaisse la température d'inflammation.

En particulier, nous avons constaté, M. Matignon et moi, que le mélange de chlore et de bichlorure de soufre transforme déjà à froid l'anhydride vanadique en oxychlorure VOCl_3 , et que la température d'attaque commençante de l'alumine, par le même réactif, ne dépasse pas 400° . Cette propriété est d'une importance considérable pour les séparations analytiques, comme je le montrerai dans la suite.

Le dispositif employé est simple : un courant de chlore, desséché par son passage à travers des laveurs à acide sulfurique et une colonne à anhydride phosphorique, traverse une cornue remplie de chlorure de soufre, puis se rend, chargé de vapeurs réductrices, dans le tube à oxyde chauffé sur une grille. Le tube, recourbé à son extrémité, est en relation avec un récipient de condensation. Celui-ci est muni d'un tube à dégagement conduisant au dehors le gaz en excès.

Dans la plupart des cas, on fait usage de tubes en verre d'Iéna, qui, peu fusible, supporte facilement des tempé-

ratures élevées. On évite d'employer un trop grand excès de chlorure de soufre quand le chlorure à préparer est liquide comme le chlorure de silicium. S'il est faiblement volatil, mais solide à la température d'ébullition du chlorure de soufre, il se dépose dans les parties froides du tube, pendant que le chlorure de soufre en excès va se déposer dans le récipient de condensation.

La silice précipitée, chauffée sur une longueur d'environ 1^m,40, à une température voisine de 900°, a donné, après 8 à 10 heures, une centaine de grammes de chlorure de silicium rectifié.

L'alumine et la thorine sont très aisément transformées en chlorures. On peut ainsi préparer commodément de grandes quantités de chlorure de thorium parfaitement pur.

Sont de même facilement transformés en chlorures correspondants l'oxyde stannique précipité SnO^2 et les oxydes ferrique et chromique.

L'anhydride vanadique V^2O^5 , suivant les conditions, conduit soit à l'oxychlorure VOCl^3 , soit aux chlorures VCl^4 et VCl^3 .

L'anhydride tungstique fortement chauffé donne l'oxychlorure TuO^2Cl^2 jaune, et, plus faiblement chauffé, l'oxytétrachlorure TuOCl^4 en aiguilles rouges magnifiques; en aucun cas, on n'obtient de quantités appréciables de l'hexachlorure TuCl^6 .

L'anhydride borique B^2O^3 , très difficilement réductible comme on sait, a pu être partiellement distillé dans le mélange chlorurant, sans donner de quantités de chlorure de bore suffisantes pour permettre une préparation par ce procédé; ici, l'action simultanée du chlore et du charbon donne de meilleurs résultats. Cet exemple montre bien la différence de pouvoir réducteur du soufre et du charbon.

Certains chlorures fixes ont pu également être préparés par cette méthode, moins commodément toutefois que les chlorures volatils.

Lorsqu'on dirige le mélange chlorurant sur les oxydes de nickel vert olive et de cobalt noir chauffés à 400° , ils deviennent incandescents, s'empâtent et ne donnent lieu à une chloruration complète que si l'on renouvelle l'attaque de la matière pulvérisée, obtenue dans une première opération; encore reste-t-il, dans ces conditions, une quantité d'oxyde non transformée, supérieure à 1 pour 100.

Nous avons essayé, sans succès, d'effectuer la chloruration d'un des oxydes du manganèse ou de la chaux; l'empatement dû à l'incandescence produite s'oppose à une transformation complète de l'oxyde en chlorure.

Dans le groupe des terres rares, l'opération faite sur des quantités d'oxyde de néodyme Nd^2O^3 et de praséodyme Pr^3O^3 , ne dépassant pas 1^g, a exigé plus de 5 heures pour donner lieu à une transformation complète; il a été impossible d'arriver à ce résultat avec une petite quantité de samarine Sm^2O^3 , soumise cependant encore plus longtemps à l'action du mélange chlorurant. Le dosage du chlore dans les produits obtenus a donné :

	Cl pour 100	
	trouvé.	calculé pour MCl^3 .
Praséodyme	42,71	43,11
Néodyme	42,10	42,46
Samarium	40,51	41,46

Nous avons aisément réalisé, par ce procédé, la chloruration complète des sulfates et carbonates alcalino-terreux et du sulfate de samarium; nous avons, en outre, observé en particulier, avec le chlorure de cobalt hydraté, que la déshydratation des chlorures hydratés se fait très commodément dans le mélange de chlore et de bichlorure de soufre, sans qu'il se produise d'oxychlorure.

Nous avons enfin montré qu'on pouvait séparer le

sulfate de baryte de l'oxyde ferrique, dans un mélange des deux poudres obtenu mécaniquement, en nous basant sur la fixité au rouge du chlorure de baryum et sur la volatilité du chlorure ferrique.

PREMIÈRE PARTIE.

Action du chlore et du bichlorure de soufre
sur un certain nombre d'oxydes.

CHAPITRE I.

OXYDES DONT LES CHLORURES SONT VOLATILS.

Nous venons de voir qu'avec les oxydes dont les chlorures sont volatils, le mélange de chlore et de bichlorure de soufre donne généralement le chlorure, et quelquefois des oxychlorures, comme c'est le cas avec l'acide tungstique. Il était alors intéressant de savoir comment se comportaient les oxydes d'éléments faiblement positifs, non encore expérimentés.

J'ai ainsi étudié les oxydes de zirconium, de glucinium, de scandium, les acides niobique, tantalique et titanique.

I. *Zircone*. — L'attaque de cet oxyde ZrO^2 par le mélange chlorurant ne se produit guère au-dessous du rouge; au début, on voit apparaître des cristaux nacrés dans les parties froides du tube, qui perdent peu à peu leur netteté à mesure que le chlorure formé augmente; ces cristaux ne tardent pas à prendre une belle teinte rouge, qu'on serait tenté d'attribuer à du perchlorure de fer; elle est due, en réalité, à une petite quantité de chlorure de soufre retenue par le chlorure de zirconium; en refroidi-

dissant dans un courant de chlore sec, le chlorure de zirconium devient presque complètement blanc, en perdant la quasi-totalité du chlorure de soufre dont il était imprégné; on l'en débarrasse entièrement, en le sublimant dans un courant de chlorure sec.

En distillant le chlorure de soufre avec une vitesse suffisante, on peut transformer en 30 minutes une dizaine de grammes de zircone en chlorure.

Il convient dans cette opération, surtout quand elle est conduite un peu rapidement, de ne pas étirer le tube à l'extrémité qui pénètre dans le récipient de condensation du chlorure de soufre; car, lorsque ce tube est étiré, il s'obstrue par suite de la volatilisation du chlorure de zirconium; le courant de chlore s'arrête, et, si le tube d'arrivée du chlore dans la cornue contenant le chlorure de soufre plonge dans le liquide, celui-ci pénètre invariablement dans la colonne à anhydride phosphorique, par suite de l'augmentation de pression à l'intérieur de l'appareil. Cette remarque s'applique toutes les fois qu'on veut préparer des quantités un peu importantes de chlorures aussi volatils que le chlorure de zirconium. Le produit ainsi obtenu se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur, et a toutes les propriétés du chlorure de zirconium $ZrCl^4$. Son analyse a donné :

	Calculé.	Observé.
Cl pour 100.....	61,07	60,61
Zr pour 100.....	38,93	39,48

Le zirconium a été dosé en précipitant par l'ammoniaque la zircone dans la solution du chlorure, préalablement transformé en nitrate par un excès d'acide azotique.

La méthode constitue un bon mode de préparation du chlorure de zirconium et permet d'en préparer rapidement des quantités importantes.

II. *Glucine*. — Dans les mêmes conditions que la zircone, à température un peu plus élevée cependant, la glucine GlO , préalablement calcinée, se transforme en chlorure de glucinium GlCl^2 ; l'attaque est un peu plus lente que celle de la zircone; en outre, le chlorure de glucinium, étant moins volatil que celui du zirconium, se dépose dans des régions du tube plus chaudes; il ne retient pas de chlorure de soufre, et par suite est parfaitement blanc. On obtient ainsi des aiguilles cristallines brillantes se dissolvant dans l'eau avec sifflement. L'analyse a donné :

	Calculé.	Observé.	
		I.	II.
Cl pour 100.....	88,75	88,21	89,35
Gl pour 100.....	11,25	11,42	11,28

J'ai pu préparer aisément ainsi une dizaine de grammes de chlorure de glucinium. Comme dans le cas précédent, la méthode constitue un bon mode de préparation.

III. *Scandine*. — Au rouge la scandine Sc^2O^3 est facilement transformée en chlorure ScCl^3 , par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre. A la température de 680° on voit se produire un sublimé cristallin sous la forme de paillettes nacrées, dans la région du tube située au-dessus de la nacelle où l'on avait placé l'oxyde; dans une expérience, où l'on avait pris $0^{\text{e}},05$ d'oxyde environ, on a constaté qu'en 2 heures les $\frac{9}{10}$ du chlorure restent dans la nacelle, en formant une masse blanche cristalline, soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur.

La transformation de l'oxyde en chlorure a été déterminée en opérant sur un poids connu d'oxyde, et en ajoutant au poids du résidu le poids de chlorure distillé, calculé d'après le poids de scandine précipitée par l'ammoniaque, dans la solution du distillat.

On a obtenu :

Oxyde.	Résidu de la nacelle.	Chlorure distillé.	Chlorure total	
			observé.	calculé pour Sc = 44.
0,0481	0,0931	0,0133	0,1064	0,1064

La préparation de quantités quelconques de ce chlorure, par ce procédé, est aussi facile que celle du chlorure de thorium.

IV. *Acide titanique.* — On sait (*voir l'Introduction*) que le mélange de chlore et de carbone, ou de chlore et d'oxyde de carbone, que le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, transforment l'acide titanique TiO_2 en chlorure correspondant $TiCl_4$, liquide incolore, bouillant à 135° - 136° . Or, quand on fait agir le mélange de chlore et de bichlorure de soufre sur le même oxyde, le produit formé est tout différent. A une température qui n'atteint pas le rouge, l'attaque de l'acide titanique par le réactif chlorurant est manifeste; mais il est nécessaire de chauffer au rouge pour l'activer.

On voit alors apparaître, dans les régions du tube où la température ne dépasse pas 40° - 50° , une masse volumineuse jaune, légère, extrêmement volatile; si la quantité de chlorure de soufre distillé est un peu considérable, et le courant de chlore un peu rapide, presque toute cette substance est entraînée par le chlorure de soufre dans le récipient de condensation; une faible fraction de cette substance se dépose au fond du ballon, la majeure partie restant en dissolution dans le chlorure de soufre. Lorsque l'opération est terminée, ce dernier liquide, se refroidissant, se prend finalement en une bouillie jaune volumineuse formée par le produit de la réaction retenant un grand excès de chlorure de soufre.

Si l'on fait alors l'attaque en évitant un excès de chlo-

rure de soufre, et si l'on chauffe ensuite très légèrement le produit jaune obtenu dans un courant de chlore sec, pour le débarrasser du chlorure de soufre en excès, on obtient un corps auquel l'analyse attribue la composition $\text{Ti}^2\text{S Cl}^{12}$, et qui doit être considéré comme une combinaison double du chlorure de titane avec le chlorure de soufre $(\text{Ti Cl}^4)^2\text{S Cl}^4$.

L'analyse a donné :

	Observé.	Calculé pour $(\text{Ti Cl}^4)^2\text{S Cl}^4$.
Ti pour 100.....	18,79	17,36
Cl pour 100.....	75,13	76,86
S pour 100.....	5,10	5,77

Ce produit légèrement chauffé dans une atmosphère de chlore donne un liquide ayant l'apparence du chlorure de soufre. Il fume abondamment à l'air, comme le chlorure de titane, et se dissout dans l'eau, avec un grand dégagement de chaleur, en produisant un dépôt de soufre. Rose (1) avait déjà signalé que le mélange de chlorure de titane et de chlorure de soufre donne, par refroidissement, des cristaux jaunes auquel il n'a pas attribué de composition définie. Weber, (2) en faisant agir un courant de chlore sec sur un mélange de chlorure de titane et de chlorure de soufre, et chauffant ensuite doucement dans un courant de chlore pour chasser l'excès d'un des composants, a obtenu des cristaux définis ayant également la composition $(\text{Ti Cl}^4)^2\text{S Cl}^4$.

On voit donc que le mélange de chlore et de chlorure de soufre ne permet pas de préparer, du moins directement, le chlorure de titane Ti Cl^4 , à cause de la réaction secondaire signalée.

(1) H. ROSE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LXX, 183 p. 289.

(2) R. WEBER, *Ann. Ph. chem. Pogg.*, t. CXXXII, 1867, p. 452.

V. *Acide colombique*. — L'acide colombique Cb^2O^3 , dès la température de 300° , se transforme en un mélange d'oxychlorure CbOCl^3 et de pentachlorure CbCl^5 , par l'action du mélange de chlore et de bichlorure de soufre. Rose et Weber étaient arrivés au même résultat, en appliquant le procédé d'OErstedt.

Pour faire la préparation des deux composés qui se forment, il est commode de ménager une série d'ampoules à la suite de l'oxyde, dans le tube qui le renferme.

L'oxytrichlorure CbOCl^3 se dépose dans les premières; chauffées à environ 200° , sous la forme d'une masse blanche soyeuse, à cristallisation rayonnée; le chlorure CbCl^5 se dépose en cristaux jaunes dans les ampoules qui suivent, maintenues à une température de 80° à 100° . Il convient de chauffer le chlorure de soufre à une température ne dépassant pas 50° , ce réactif étant très facilement retenu par les composés du columbium. On refroidit dans un courant de chlore sec.

Le dosage du chlore a donné

	Cb pour 100		Cl pour 100	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
Chlorure....	34,62	37,15	65,37	62,28

Les dosages ont été faits en décomposant par l'eau un poids connu de ces substances, ajoutant de l'ammoniaque pour précipiter la petite quantité de niobium restée en solution, filtrant pour séparer l'acide colombique, et précipitant le chlore à l'état de chlorure d'argent dans la liqueur filtrée. Il est bon d'ajouter du nitrate d'ammoniaque dans la solution pour séparer l'acide colombique afin d'éviter une filtration colloïdale.

Les nombres trop faibles en chlore et trop élevés en columbium tiennent en partie à ce que le produit analysé non distillé renfermait un peu d'oxychlorure.

Six mois environ après que nous eûmes, M. Maignon

et moi, publié notre méthode, M. Hall (1) indiquait la préparation de chlorure de colombium accompagné d'oxychlorure, par l'action du protochlorure de soufre sur l'acide colombique.

Le procédé au chlorure de soufre convient à la préparation de petites quantités de chlorure CbCl^5 ; mais il est inférieur au procédé Moissan, qui donne ce chlorure non accompagné d'oxychlorure.

VI. *Acide tantalique*. — Dans les mêmes conditions que l'acide colombique, l'acide tantalique Ta^2O^5 donne le seul chlorure TaCl^5 sans oxychlorure; l'attaque est même plus facile: il suffit que le chlore barbote dans le chlorure de soufre non chauffé, pour qu'on voit apparaître le chlorure, sous forme d'un composé jaune, cristallin, extrêmement volatil, formant une traînée tout le long du tube de préparation, et même dans le tube qui emmène les produits gazeux dans la cheminée.

L'opération est conduite comme avec l'acide colombique; mais il ne faut faire usage que d'un courant de chlore extrêmement lent, si l'on veut recueillir le chlorure dans les ampoules qui suivent l'oxyde.

L'analyse de ce corps faite comme celle du composé correspondant du colombium a donné :

	Calculé.	Observé.
Cl pour 100.....	49,37	47,88

Le déficit en chlore moins élevé qu'avec le composé correspondant du niobium est néanmoins très appréciable.

Ce corps a été préparé par M. Hall (2) par action du chlorure de soufre S^2Cl^2 sur l'acide tantalique.

(1) ROY D. HALL, *Journal of the americ. chem. Society*, 8 novembre 1904, p. 1235.

(2) HALL, *Journ. americ. chem. Society*, t. XXVII, 1905, p. 1140.

CHAPITRE II.

ACTION DU CHLORE ET DU BICHLORURE DE SOUFRE
SUR DES OXYDES DU GROUPE DES TERRES RARES.

Parmi les oxydes que nous avons transformés en chlorures, seuls dans le groupe des terres rares, les oxydes de néodyme, de praséodyme et la samarine avaient été étudiés par M. Matignon et moi; nous avons vu que la chloruration complète de la samarine est impossible, celle des deux premiers oxydes étant elle-même très pénible.

J'ai généralisé cette étude, en l'étendant aux oxydes de lanthane et de cérium du groupe cérique non étudiés, et à des oxydes du groupe yttrique beaucoup plus rares, l'*Europine*, la *Gadoline*, l'oxyde de terbium Tb^4O_7 , la dysprosine et l'ytterbine, récemment isolés par M. G. Urbain, et mis à ma disposition par ce savant.

L'opération a été conduite comme avec les oxydes de ce groupe déjà étudiés, en élevant graduellement la température de 390° à 650° environ, pendant 1 heure et demie, puis chauffant ensuite pendant près de 4 heures, et quelquefois davantage, à une température voisine de 780° ; les oxydes employés provenaient de la calcination des oxalates; la quantité de ces oxydes utilisée n'a pas dépassé 1^g à 2^g . Tous ces oxydes deviennent incandescents lorsque le mélange chlorurant est dirigé sur eux; à la température de 390° , à laquelle commence l'attaque.

Les propriétés de ces corps seront décrites plus loin, car elles ont été étudiées sur des chlorures plus purs, préparés par le procédé modifié.

I. *Oxyde de lanthane*. — Avec l'oxyde de lanthane cette étude présentait un intérêt particulier, puisqu'on

sait que, de tous les oxydes du groupe, c'est la base la plus forte.

L'oxyde de lanthane blanc a donné un produit blanc fondu, se dissolvant dans l'eau sans bruit, de composition LaCl^3 .

L'analyse a donné :

Matière.	Sel d'argent.	Cl pour 100	
		calculé.	observé.
0,3058	0,5280	42,71	43,55

Comme on le voit, il y a un déficit en chlore supérieur de 1 pour 100 de la valeur calculée.

II. *Oxyde cérique*. — L'oxyde cérique CeO^2 , jaune, chauffé graduellement dans le mélange chlorurant, perd peu à peu sa teinte jaune, et blanchit en se transformant en chlorure.

Dans les mêmes conditions que l'oxyde de lanthane, il a donné le chlorure céreux CeCl^3 , blanc, cristallisé et fondu.

L'analyse de ce produit a donné :

	Calculé.	Observé.	
		I.	II.
Cl pour 100.....	43,16	42,60	42,76
Ce pour 100.....	56,84	57,33	»

Le déficit en chlore est, comme on le voit, du même ordre de grandeur qu'avec le lanthane; on remarquera que l'oxyde CeO^2 a donné un chlorure du même type MCl^3 que le lanthane.

III. *Oxyde d'euprium*. — L'euprine Eu^2O^3 blanche a jauni dès le début de l'attaque puis s'est foncée de plus en plus, et la matière a fondu à une température beaucoup plus basse que dans les deux cas précédents. On a obtenu finalement un globule sphérique fondu d'apparence non cristalline, noir superficiellement et blanc dans la masse,

et ayant une composition voisine de EuCl_3 , comme le montre l'analyse suivante :

Matière.	Chlorure d'argent.	Cl pour 100	
		observé.	calculé.
0,1743	0,2780	39,46	41,19

Le déficit en chlore est beaucoup plus considérable qu'avec les deux chlorures précédents.

IV. *Oxyde de gadolinium.* — L'oxyde blanc de gadolinium Gd^2O_3 a été chauffé dans le mélange de chlorurants pendant 10 heures de 390° à 750° ; cette dernière température ayant été maintenue pendant 7 heures et demie. On a suivi à la balance la transformation de l'oxyde en chlorure. On a ainsi obtenu un chlorure de formule GdCl_3 , blanc avec un ton légèrement gris, se présentant en un amas de fines aiguilles enchevêtrées.

La transformation de l'oxyde en chlorure a donné :

Oxyde.	Poids de chlorure		Poids de chlorure pour 100 rapporté au poids d'oxyde	
	observé.	calculé.	observé.	calculé.
	observé.	calculé.	observé.	calculé.
1,4665	2,1145	2,1348	144,18	145,57

L'analyse de cette substance a donné :

Matière.	Chlorure d'argent.	Cl pour 100	
		observé.	calculé.
0,4171	0,6673	40,17	40,41

Ce dosage est très satisfaisant; mais la transformation a été très longue.

V. *Oxyde de terbium.* — L'oxyde de terbium utilisé était l'oxyde marron de formule Tb^4O_7 . Il correspon-

dait à un poids atomique, 159,5. Chauffé dans le mélange de chlore et de chlorure de soufre, il a perdu peu à peu sa couleur et a fondu à basse température, en donnant un produit parfaitement blanc de composition $TbCl^3$, qui a donné à l'analyse :

Matière.	Chlorure d'argent.	Cl pour 100	
		observé.	calculé.
0,1318	0,2096	39,34	40,03

Le déficit en chlore est, là encore, supérieur à 1 pour 100.

VI. *Oxyde de dysprosium*. — L'oxyde de dysprosium Dy^2O^3 blanc, légèrement jaunâtre, a été transformé en chlorure, dans les mêmes conditions que la gadoline, et l'opération, conduite de la même manière, a demandé 10 heures pour être achevée. Elle a donné un chlorure fondu de formule $DyCl^3$, cristallisé en écailles nacrées blanc jaunâtre.

La transformation de l'oxyde en chlorure a donné :

Oxyde.	Chlorure		Chlorure pour 100 rapporté au poids d'oxyde	
	observé.	calculé.	observé.	calculé.
1,8593	0,6707	2,6817	143,64	144,23

Le dosage du chlore de cette substance a donné :

Matière.	Chlorure d'argent.	Cl pour 100	
		observé.	calculé.
0,2505	0,3974	39,25	39,59

Comme avec le gadolinium, le dosage du chlore est satisfaisant, mais la transformation a été très longue.

VII. *Oxyde d'ytterbium*. — Cette étude a été faite,

avec l'ancienne ytterbine (1), à une époque où l'ytterbium n'avait pas encore été dédoublé en ses constituants ($Y = 172, 25$). Cet oxyde, traité comme il a été dit, a donné un chlorure de formule YCl^3 , parfaitement blanc, non fondu dans les conditions de sa préparation, se dissolvant dans l'eau avec sifflement, et dont la composition a été déterminée en suivant à la balance la transformation de l'oxyde :

Oxyde.	Poids de chlorure		Poids de chlorure p. 100 rapporté au poids d'oxyde	
	observé.	calculé.	observé.	calculé.
	0,4466	0,6274	0,6343	140,48 142,03

L'écart entre le poids de chlorure calculé et observé est un peu plus grand que 1 pour 100.

Comme on le voit, la chloruration complète des oxydes du groupe de terres rares, quand elle est possible, est très lente. Elle ne peut en outre porter que sur de petites quantités de matière, car, en appliquant la méthode à la préparation d'une trentaine de grammes de chlorures de néodyme ou de terres brutes, je n'ai abouti qu'à la formation d'oxychlorures.

CHAPITRE III.

CONCLUSIONS SUR L'EMPLOI DU MÉLANGE DE CHLORE ET DE BICHLORURE DE SOUFRE COMME AGENT DE CHLORURATION.

Si nous examinons les résultats qui précèdent, il est aisé d'en dégager les conclusions suivantes : nous voyons dès l'abord qu'au point de vue de l'action chlorurante du mélange de chlore et de bichlorure de soufre, il y a lieu

(1) F. BOURION, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 62.

de distinguer le cas des chlorures volatils de celui des chlorures fixes.

a. Chlorures volatils. — Dans tous les cas, le mélange précédent constitue un excellent agent chlorurant.

I. Si l'oxyde n'est pas susceptible de donner d'oxychlorure, le mélange précédent, même avec la silice, est un bon procédé de préparation des chlorures anhydres supérieur, dans l'ensemble, à la méthode d'OErstedt et à la méthode dérivée au tétrachlorure de carbone, parce qu'il fonctionne à plus basse température. Il y a exception toutefois pour l'anhydride borique, qui n'a donné lieu qu'à des traces de chloruration.

La méthode est en défaut, lorsque le chlorure formé est susceptible de contracter avec le chlorure de soufre une combinaison stable dans les conditions de sa préparation, comme c'est le cas pour le chlorure de titane.

II. Lorsque l'oxyde peut donner des oxychlorures, il y a deux cas à distinguer.

1° Si cet oxychlorure est réductible en chlorures, sous l'action de la chaleur, par un excès de réactif chlorurant, il y a production à la fois de l'oxychlorure et du chlorure. C'est le cas de l'anhydride vanadique V^2O^5 , qui donne l'oxychlorure $VOCl^3$ mélangé du chlorure VCl^4 et surtout du trichlorure VCl^3 et de l'acide colombique Cb^2O^5 , avec lequel il se produit l'oxytrichlorure $CbOCl^3$ et le pentachlorure $CbCl^5$.

2° On obtient uniquement des oxychlorures, lorsqu'ils sont irréductibles sous l'action de la chaleur, par un excès de réactif chlorurant, comme cela se passe avec l'anhydride tungstique TuO^3 , qui donne le mélange des deux oxychlorures $TuOCl^4$ et TuO^2Cl^2 .

b. Chlorures fixes. — Lorsqu'on a en vue la préparation des chlorures fixes, la méthode au chlore et au bichlorure de soufre se prête généralement mal à la trans-

formation des oxydes en chlorures : elle est ou lente, ou elle produit des chlorurations incomplètes, et se trouve par suite totalement en défaut, avec des oxydes comme ceux du manganèse; en outre, elle est impraticable, lorsqu'on veut préparer des quantités importantes de chlorures de terres rares.

On remarquera cependant qu'elle fonctionne très bien avec les sels oxygénés ou les chlorures hydratés.

DEUXIÈME PARTIE.

Emploi du protochlorure de soufre S^2Cl^2 pour la transformation des oxydes ou des sels oxygénés en chlorures anhydres.

CHAPITRE I.

DISCUSSION DES DEUX MÉTHODES.

Quand on cherche les causes de l'insuccès du procédé au chlore et au bichlorure de soufre dans la préparation des chlorures fixes, on s'aperçoit rapidement qu'il est dû à l'incandescence que produit le mélange chlorurant en arrivant sur l'oxyde, même légèrement chauffé. La masse s'empâte, il y a formation d'oxychlorure, qu'il est ensuite difficile ou impossible de transformer en chlorure. On n'observe jamais cette incandescence avec les oxydes dont les chlorures sont volatils.

On explique aisément cette différence en étudiant de près le rôle du corps désigné sous le nom de *bichlorure de soufre*. Ce produit n'est pas défini. En fait, quand on le chauffe, il commence à bouillir à 64° , et le thermomètre

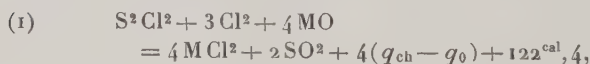
monte constamment jusqu'à ce qu'on atteigne 137° - 139° , température d'ébullition du chlorure défini S^2Cl^2 . Les travaux assez récents de MM. Ruff et Fischer ⁽¹⁾, qui conduisent à considérer le bichlorure de soufre comme une dissolution de chlore dans le chlorure défini S^2Cl^2 , semblent avoir mis fin à la longue controverse qui s'était élevée sur le point de savoir s'il était ou non une espèce définie. Même si l'on n'admet pas l'opinion de ces savants, l'étude de la distillation du bichlorure de soufre montre qu'à l'état de vapeurs il se comporte comme un mélange de chlore et de chlorure défini S^2Cl^2 . Par conséquent, l'équation de chloruration par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre, d'un oxyde MO correspondant à un élément M divalent, au lieu de s'écrire



doit en réalité s'écrire



et, si l'on adopte le nombre de 16^{cal} donné par M. Ogier pour la chaleur de formation du chlorure de soufre S^2Cl^2 à partir des constituants gazeux ⁽²⁾, l'équation thermique s'écrira



en désignant par q_{ch} la chaleur de formation du chlorure MCl^2 et par q_o la chaleur de formation de l'oxyde MO.

J'ai déjà fait remarquer que les chlorures volatils étaient en général les chlorures d'éléments négatifs ou faiblement positifs, ou, comme on a dit de préférence pendant longtemps, des chlorures métalloïdiques et faiblement métalliques ou à allure métalloïdique.

⁽¹⁾ RUFF et FISCHER, *Bericht. Chem. Gesell.*, t. XXXVI, 1903, p. 418.

⁽²⁾ OGIER, *Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 922.

Pour tous ces éléments, la chaleur de formation de l'oxyde est plus grande que la chaleur de formation du chlorure; $q_{\text{ch}} - q_o < 0$; la chaleur dégagée dans la réaction est donc plus petite que $122^{\text{cal}}, 4$.

Pour les chlorures fixes au contraire, c'est-à-dire pour les chlorures d'éléments électropositifs ou chlorures métalliques, la chaleur de formation du chlorure, même pour le magnésium dont l'oxyde est le plus exothermique, est supérieure à la chaleur de formation de l'oxyde; pour eux, $q_{\text{ch}} - q_o > 0$, et cette différence est d'autant plus grande en général que l'élément est plus électropositif.

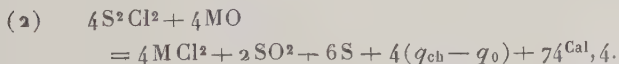
La chaleur dégagée dans la réaction est donc, pour les chlorures fixes, toujours plus grande que $122^{\text{cal}}, 4$.

Ainsi se trouve expliquée l'incandescence observée avec les oxydes des éléments électropositifs et l'absence de phénomène thermique visible avec les oxydes d'éléments faiblement positifs ou électronégatifs.

On peut tirer de cette discussion un enseignement en vue de la préparation des premiers chlorures; car, si au lieu d'utiliser le mélange de chlore et de bichlorure de soufre, on fait la chloruration avec le seul protochlorure S^2Cl^2 , l'équation de réaction s'écrit



qui sera moins exothermique que la réaction (1), puisqu'il faut retrancher de la chaleur dégagée dans l'équation (1) la chaleur de formation positive $3 \times 16^{\text{cal}} = 48^{\text{cal}}$ de 3^{mol} de chlorure de soufre S^2Cl^2 . En fait, l'équation thermique de la réaction s'écrit, en adoptant la même notation que précédemment,



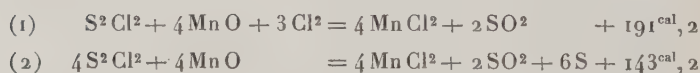
Si, comme première approximation, on admet l'exac-

titude du principe du travail maximum, on voit d'abord que pour les chlorures volatils il y a avantage à employer le premier procédé, puisque les réactions sont faiblement exothermiques à cause du signe de $q_{\text{ch}} - q_0$. Nous verrons cependant que la deuxième méthode donne avec eux de bons résultats dans un grand nombre de cas.

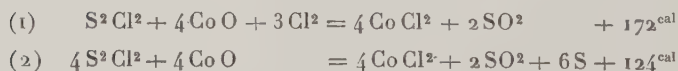
En outre, il est manifeste que ce procédé de chloruration sera plus avantageux pour les chlorures fixes que l'ancien procédé.

C'est, en effet, ce qu'a confirmé l'expérience. On comprendra mieux l'importance de cette discussion en écrivant les équations thermiques correspondant aux trois oxydes de manganèse MnO , de cobalt CoO et de néodyme Nd^2O^3 étudiés dans la première Partie.

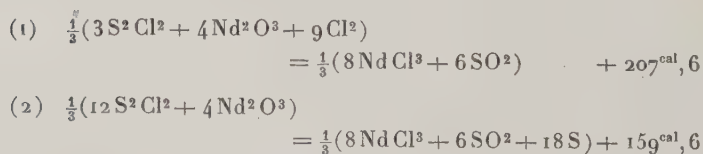
Manganèse.



Cobalt.



Néodyme.



en adoptant pour la chaleur de formation de l'oxyde de néodyme Nd^2O^3 le nombre 435^{cal} donné par MM. Muthmann et Weiss ⁽¹⁾, et pour la chaleur de formation du chlorure NdCl^3 le nombre $249^{\text{cal}}, 5$ donné par M. Mati-

⁽¹⁾ MUTHMANN et WEISS, *Ann. Lieb.*, t. CCCXXXI, 1904, p. 44.

gnon (1). Du premier au deuxième procédé de chloruration, la quantité de chaleur dégagée a baissé de 25 pour 100 de sa valeur pour le manganèse, de 28 pour 100 pour le cobalt et de 23 pour 100 pour le néodyme.

On voit de plus, en comparant les équations (1) pour le manganèse et le cobalt, que la chloruration par l'ancien procédé doit être moins difficile pour le cobalt que pour le manganèse; c'est en effet ce qu'avait montré l'expérience.

En définitive, le chlore libre, à côté du chlorure S^2Cl^2 , gêne dans la préparation des chlorures fixes; d'abord parce que ce mélange donne lieu à une réaction très exothermique, qui entraîne la formation d'oxychlorure; mais en outre, et je l'ai déjà fait remarquer, le chlore libre, agissant seul sur l'oxyde, donne un oxychlorure; pour cette double raison, son emploi doit être évité dans la préparation des chlorures fixes.

Le chlore n'avait été ajouté au chlorure de soufre que pour empêcher le dépôt de soufre qui se produit avec la réaction (2). Or, nous allons voir que, bien loin de gêner, l'apparition de ce dépôt est un témoin qui permet de déterminer la plus basse température à laquelle a lieu la réaction; en commençant l'attaque au voisinage de cette température, on évite l'incandescence qui se produirait si l'on chauffait trop fort au début, plus faiblement, il est vrai, que par le premier procédé, et en élevant graduellement la température jusqu'au rouge, on obtient des chlorures magnifiquement cristallisés et parfaitement purs.

(1) C. MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. VIII, 1906, p. 276.

CHAPITRE II.

APPAREIL.

L'avantage du nouveau procédé sur l'ancien, pour la préparation des chlorures fixes, ne tient pas seulement à ce qu'on évite la formation d'oxychlorure; le chlore étant supprimé, le dispositif employé est plus simple et demande moins de surveillance.

Le chlorure de soufre $S^2 Cl^2$ est placé dans un ballon à distiller B de 300^{cm} environ, dont le col est fermé pendant l'opération. La tubulure de ce ballon s'engage dans un tube T, dont la seconde extrémité pénètre dans le tube CD reposant sur une grille et contenant l'oxyde qui, suivant les cas, est placé à même le tube ou contenu dans des nacelles N.

Enfin, le tube CD s'engage lui-même dans une des

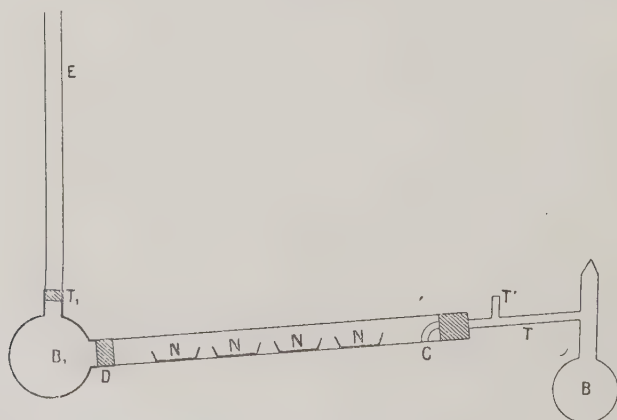


Fig. 1.

tubulures d'un ballon bitubulé B₁, dont la deuxième tubulure T₁ porte un tube vertical T₁E de 1^m, où se conden-

sent les petites quantités de chlorure de soufre qui ne sont pas déposées dans le ballon B₁. Le tube T est recourbé contre la paroi du tube CD, de façon à faciliter l'écoulement du chlorure de soufre.

En aucun cas, pour des raisons déjà indiquées, le tube CD ne doit être étiré en D, si le chlorure qu'on prépare est volatil.

Enfin le tube T porte une tubulure T' fermée pendant la préparation et qui, à la fin, établira la communication de l'appareil avec un générateur à gaz chlorhydrique sec, et plus rarement à chlore sec; en refroidissant dans l'un ou l'autre de ces gaz, on se débarrasse de la petite quantité de chlorure de soufre contenue dans le tube CD, et l'on évite en outre les rentrées d'air.

CHAPITRE III.

PRÉPARATION DES CHLORURES VOLATILS.

Quand il s'agit de préparer des chlorures liquides comme le chlorure de silicium, ou quand on a affaire à un oxyde assez difficilement attaquable, comme la glucine, l'ancien procédé est préférable; mais avec beaucoup de chlorures volatils, l'attaque se faisant aussi bien par le seul chlorure de soufre S^2Cl^2 , il sera plus avantageux de l'utiliser.

C'est ce que j'ai constaté avec l'oxyde chromique, les oxydes de l'uranium, la thorine, l'acide tungstique et même la zirconé.

I. *Thorine*. — L'attaque de la thorine par le chlorure S^2Cl^2 se fait à une température un peu supérieure à 400°; en élevant graduellement la température depuis 400° jusqu'au rouge, on peut en quelques heures préparer une centaine de grammes de chlorure de thorium $ThCl^4$,

et dans ces conditions la presque totalité du chlorure est restée dans les nacelles. On obtient ainsi un corps blanc, cristallisé, parfaitement pur, qui a donné à l'analyse :

Matière.	Chlorure d'argent.	Th O ² .
1,1033	1,6970	0,7770
	Observé.	Calculé pour Th Cl ⁴ .
Cl pour 100.....	38,05	37,93
Th pour 100.....	61,90	62,07
	99,95	100,00

La thorine a été dosée, après séparation du chlorure d'argent, en précipitant le thorium par l'ammoniaque dans la liqueur, filtrée préalablement, transformée en nitrate.

Ce procédé me paraît tout à fait recommandable, à cause de la simplicité du dispositif, et préférable à l'ancien, qui donne un peu d'oxychlorure fondu lorsqu'au début on chauffe trop brutalement.

II. *Oxyde chromique*. — L'oxyde chromique utilisé a été l'oxyde chromique précipité, préalablement calciné. L'attaque commence à une température un peu supérieure à celle qui suffit pour la thorine, mais au-dessous du rouge. L'opération, conduite comme avec ce dernier oxyde, a donné le chlorure chromique CrCl_3 en écailles violettes, dont l'analyse a donné :

Matière.	Cr^2O^3 .	Cr pour 100	
		observé.	calculé.
0,6224	0,2975	32,72	32,85

L'analyse a été faite en dirigeant un courant d'oxygène chargé de vapeur d'eau sur l'oxyde chauffé graduellement, de façon à éviter la volatilisation du chlorure chromique. La petite quantité de chlorure de chromyle formée au début est arrêtée par une solution étendue de soude

contenue dans des tubes de Will et Warentrapp placés à la suite du tube dans lequel se fait l'oxydation.

Le poids d'oxyde chromique obtenu en précipitant le chrome dans cette liqueur, par le sulfhydrate d'ammoniaque, est ajouté à celui de l'oxyde chromique Cr^2O^3 qui reste dans la nacelle à la fin de l'opération.

Ce procédé de préparation est rapide et commode, et à cause de sa simplicité est préférable à l'ancien.

III. *Zircone*. — La zircone calcinée ZrO^2 est transformée au rouge en chlorure ZrCl^4 par le chlorure de soufre S^2Cl^2 . Mais l'aspect de la préparation est différent de celui qu'on observe par l'ancien procédé, car le soufre qui se produit dans la réaction se dépose en même temps que le chlorure de zirconium dans la même région du tube, et celle-ci présente une teinte brun foncé, presque noire, parce que le soufre est à une température d'environ 140° - 160° .

La réaction achevée, on fait passer un courant de chlore sec pendant quelques minutes; il entraîne le soufre mélangé au chlorure de zirconium, et, en refroidissant dans ce gaz, le chlorure de zirconium est presque blanc. On achève sa purification en le distillant dans un courant de chlore sec, dans le tube même qui a servi à sa préparation. J'ai préparé ainsi une vingtaine de grammes de chlorure de zirconium; la réaction est toutefois un peu plus pénible que par le premier procédé, et il faut distiller le chlorure de soufre assez abondamment si l'on veut avoir une transformation rapide. L'analyse a donné :

Matière.	Chlorure d'argent.	ZrO^2 .
0,4720	1,1452	0,2532
	Calculé.	Observé.
Cl pour 100.....	61,04	60,02
Zr pour 100.....	38,95	39,64

IV. *Oxydes d'uranium*. — La transformation en chlorure UCl^4 de l'oxyde vert d'uranium U^3O^8 ou de l'oxyde noir UO^2 commence à une température qui ne dépasse pas 230° - 250° ; et le soufre qui provient de la réaction se dépose à l'état liquide dans les régions du tube qui sont au-dessus des nacelles. La réaction s'achève à une température assez basse pour que la presque totalité du chlorure reste dans ces nacelles : il n'y a pas trace d'oxyde non transformé, même si l'on opère sur des quantités notables de matière. On refroidit dans un courant de chlore sec.

M. Colani⁽¹⁾, en appliquant ce procédé, a dû volatiliser le chlorure d'uranium pour obtenir un produit ne contenant pas d'oxyde en excès. Cela tient sans doute à ce que la réaction a été commencée à température trop élevée. L'analyse de chlorures obtenus à partir des oxydes UO^2 et U^3O^8 a donné :

	Calculé.	Observé.	
		Chlorure préparé à partir de	
		UO^2 .	U^3O^8 .
Cl pour 100....	37,32	37,22	37,37
U^2 pour 100....	62,68	62,88	62,64

résultats tout à fait satisfaisants.

V. *Oxydes divers*. — L'acide tungstique TuO^3 , chauffé dans le chlorure de soufre S^2Cl^2 seul, ou dans les vapeurs de ce composé entraînées par du gaz chlorhydrique sec, donne naissance, dans les mêmes conditions de température que par le premier procédé, aux deux oxychlorures TuOCl^4 et $\text{Tu}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$, facilement reconnaissables à leur aspect et que je n'ai pas réussi à transformer en

(1) COLANI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XII, 1907, p. 67.

hexachlorure $TuCl^6$ en les chauffant sur une longueur de 50^{cm}, avec un excès de chlorure de soufre.

Je rappelle que M. Hall, soit seul, soit en collaboration avec M. Smith, a obtenu le mélange d'oxychlorure $CbOCl^3$ et de pentachlorure $CbCl^5$, par action du protochlorure de soufre sur l'acide colombique, et que M. Hall a obtenu le chlore de tantale $TaCl^5$ par l'action du même réactif sur l'acide tantalique Ta^2O^5 .

La glucine GlO est également transformée en chlorure $GlCl^2$ par le protochlorure de soufre; mais la réaction est plus lente que par l'ancien procédé, qui est, ici, supérieur au nouveau.

En résumé, à cause de sa simplicité, le procédé au protochlorure de soufre doit être préféré à l'ancien pour la préparation de certains chlorures volatils, tels que ceux de chrome, d'uranium, de thorium, de tungstène, etc.

CHAPITRE IV.

PRÉPARATION DES CHLORURES FIXES D'ÉLÉMENTS COMMUNS.

J'ai opéré avec les oxydes de manganèse, de nickel et de cobalt, pour lesquels la réaction commence à la température de 250° environ; il est essentiel, pour obtenir de bons résultats, de n'envoyer sur les oxydes que de très petites quantités de chlorure de soufre S^2Cl^2 dans la période où la température s'élève de 250° à 500°. Cette période dure de 2 heures et demie à 3 heures. La réaction est achevée au rouge.

On refroidit dans un courant de gaz chlorhydrique sec, avec le manganèse et le cobalt, et dans un courant de chlore sec avec le chlorure de nickel, pour qu'il ne retienne pas de soufre. En prenant ces précautions, on peut préparer des quantités importantes de chlorures parfaitement purs.

Tous les oxydes du manganèse conduisent au chlorure $MnCl^2$ rose, magnifiquement cristallisé ; c'est ainsi qu'il a été préparé, à partir du protoxyde précipité, ou d'un protoxyde provenant de la réduction par l'hydrogène d'un oxyde supérieur précipité, et même à partir du bioxyde précipité, avec lequel la réaction est le plus exothermique.

L'oxyde de cobalt noir a donné le chlorure $CoCl^2$ bleu, et l'oxyde de nickel vert olive a conduit au chlorure $NiCl^2$ jaune, rappelant l'or massif. Les analyses ont donné :

Chlorure de manganèse.

	Calculé.	Observé.		
		I.	II.	III.
Cl pour 100....	56,35	56,15	»	»
Mn pour 100...	43,65	43,81	44,18	43,27

Chlorure de cobalt.

	Calculé.	Observé.
Cl pour 100.....	54,61	54,50
Co pour 100.....	45,39	45,58

Chlorure de nickel.

	Calculé.	Observé.
Cl pour 100.....	54,74	54,51
Ni pour 100.....	45,26	45,72

Pour le manganèse, le dosage (1) a été effectué en dosant à l'état d'oxyde le manganèse précipité sous forme de carbonate. Les dosages (2) et (3) ont été faits à l'état de sulfate.

Le nickel et le cobalt ont été dosés à l'état de nickel et de cobalt métalliques, en réduisant par l'hydrogène.

CHAPITRE V.

PRÉPARATION DES CHLORURES DE TERRE RARES,
ET ÉTUDE DE LEURS PROPRIÉTÉS.

Parmi les chlorures fixes, j'ai donné une place à part aux chlorures du groupe des terres rares, à cause de leur importance dans ce travail. J'ai fait une étude d'ensemble des propriétés physiques de ces chlorures dont beaucoup n'avaient pas encore été décrits.

Historique. — Je vais rappeler brièvement les divers procédés de préparation mis en œuvre pour préparer ceux de ces composés qui avaient été obtenus.

Mosander⁽¹⁾, Hildebrand et Norton⁽²⁾ ont obtenu le chlorure de cérium par action du chlore sur le métal.

M. Pettersonn⁽³⁾ a obtenu la formation des chlorures d'yttrium et de lanthane à partir de leurs carbures.

Moissan⁽⁴⁾ seul, ou en collaboration avec M. Étard⁽⁵⁾, a montré la formation des chlorures de cérium, de praséodyme, de néodyme et de samarium, à partir de leurs carbures. Tous les procédés précédents ne sont que des modes de formation, les métaux n'étant pas purs et leurs chlorures n'étant pas volatils.

Didier⁽⁶⁾ prépare le chlorure de cérium par action, sur l'oxyde, d'un mélange de chlore et d'oxyde de carbone, et M. Duboin⁽⁷⁾ par le procédé Demarçay.

(1) MOSANDER, *Ann. de Poggend.*, t. LVI, 1842, p. 503.

(2) HILDEBRAND et NORTON, *Ann. de Poggend.*, t. CLV, 1875, p. 633.

(3) PETTERSONN, *Bericht. Chem. Gesell.*, t. XXVIII, 1895, p. 2419.

(4) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 357, et t. CXXXI, p. 595 et 924.

(5) MOISSAN et ÉTARD, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 573.

(6) DIDIER, *Comptes rendus*, t. CI, 1885, p. 882.

(7) DUBOIN, *Ann. de l'École Normale*, 3^e série, t. V, 1888, p. 416.

M. Robinson ⁽¹⁾ a obtenu le même chlorure, par action du gaz chlorhydrique sur l'oxalate.

Un certain nombre de savants ont déshydraté les chlorures hydratés dans le gaz chlorhydrique, ou en présence du chlorure d'ammonium. Marignac ⁽²⁾, Hermann ⁽³⁾, M. Duboin ⁽⁴⁾ n'obtinrent, de cette manière, que des chlorures plus ou moins mélangés d'oxydes, si ce n'est pour le lanthane dont le chlorure fut préparé pur.

Mosander ⁽⁵⁾ a préparé le chlorure de cérium par action du chlore sur le sulfure. MM. Muthmann et Stütz zel ⁽⁶⁾ ont préparé les chlorures de cérium, lanthane, praséodyme et néodyme, par action du gaz chlorhydrique sur les sulfures correspondants. Il est ainsi difficile de les obtenir exempts d'oxygène.

Enfin M. Matignon ⁽⁷⁾, en étudiant systématiquement la déshydratation de ces chlorures dans un courant de gaz chlorhydrique, a pu préparer très purs les chlorures anhydres de lanthane, de néodyme, de praséodyme, de samarium, d'yttrium et d'ytterbium. Il les a en outre préparés par déshydratation des chlorures hydratés dans un courant de chlore et de bichlorure de soufre; il a montré leur formation par action du gaz chlorhydrique sur les oxydes, et il a fait une étude très complète et très soignée des quatre premiers.

Préparation des chlorures de terres rares, par action du protochlorure de soufre S²Cl² sur les oxydes. — La préparation est conduite comme celle des chlorures fixes de manganèse, de nickel et de cobalt. L'attaque com-

⁽¹⁾ ROBINSON, *Proc. Roy. Society*, t. XXXVII, 1884, p. 150.

⁽²⁾ MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXVIII, 1853, p. 148.

⁽³⁾ HERMANN, *Journ. für prak. Chem.*, t. LXXXII, p. 385.

⁽⁴⁾ DUBOIN, *Ann. de l'École Normale*, 3^e série, t. V, 1888, p. 65.

⁽⁵⁾ MOSANDER, *Ann. de Pogg.*, t. LXXXVI, 1842, p. 503.

⁽⁶⁾ MUTHMANN et STÜTZEL, *Berichte*, t. XXXII, 1899, p. 3413.

⁽⁷⁾ C. MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. VIII, 1906, p. 243-364.

mence à 250°; la transformation complète d'un oxyde de ce groupe en chlorure, par le protochlorure de soufre, donne lieu à cette remarque générale, qu'il faut achever la réaction à une température d'autant plus élevée qu'il est moins fusible; c'est ainsi que pour le lanthane il faut finir à température élevée, pour le terbium et l'euporium à basse température; on élève alors graduellement la température, en 2 heures et demie environ, de 230°-250° à 500°. Pour achever la réaction, il est nécessaire de maintenir le produit pendant 1 heure ou 2, suivant sa masse, à une température inférieure de 50° à 100° à la température de fusion du chlorure; pour le terbium, dont le chlorure fond à environ 600°, cette température est voisine de 550°; pour le lanthane, qui fond vers 900°, cette température est voisine de 800° à 830°. Finalement, on amène à fusion et l'on refroidit dans un courant de gaz chlorhydrique sec. La méthode donne d'excellents résultats et permet de préparer des quantités importantes de chlorures à la fois. Je l'ai étudiée avec des terres brutes de M. G. Urbain et j'ai pu préparer ainsi en 4 heures une centaine de grammes de chlorure, absolument exempts d'oxydes. Dans tous les cas on est conduit à des chlorures du type MCl^2 .

Analyse. — Leur analyse a été effectuée de la manière suivante; le chlore a été toujours dosé en précipitant à l'état de chlorure d'argent; le métal a été dosé dans la liqueur filtrée débarrassée de l'excès de nitrate d'argent par le chlorure d'ammonium ou l'acide chlorhydrique dilué; le métal a été précipité par l'acide oxalique de cette solution préalablement débarrassée de l'ion chlore par évaporation en présence d'un excès d'acide nitrique et neutralisée par l'ammoniaque. On évite ainsi la formation d'oxalochlorure ⁽¹⁾ qui conduirait à des nombres trop élevés. Le métal est pesé à l'état d'oxyde.

(¹) A. JOB, *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 1180,

Densité. — La détermination des densités a été faite par la méthode du flacon, en utilisant le benzoate d'amyle dans lequel les chlorures des terres rares sont insolubles. Ce composé présente l'avantage de ne pas s'échapper des flacons, comme le font certains hydrocarbures aromatiques, la benzine et le toluène; la contenance des flacons était d'environ 13^{cm}³, et lorsque j'ai disposé de quantités de matière suffisante j'ai opéré sur 3^g à 4^g de chlorures. L'opération doit être faite à une température bien déterminée, à cause de la grande dilatation du benzoate d'amyle. Elle a été faite à 0°.

Points de fusion. — Les températures de fusion ont été déterminées par la méthode de M. Le Chatelier en employant un couple platine, platine-iridié, et en opérant dans une atmosphère de gaz chlorhydrique sec.

Les extrémités des fils étaient en relation avec un galvanomètre Deprez-d'Arsonval. Le chauffage s'effectuait dans un four électrique Heraüs.

La substance est contenue dans une petite nacelle de quartz, à l'intérieur d'un tube de porcelaine placé au centre du four, et dont l'extrémité antérieure est en relation avec un générateur à gaz chlorhydrique sec; l'autre extrémité du tube est fermée par un bouchon traversé par deux tubes; l'un de ces tubes sert à l'échappement du gaz chlorhydrique; l'autre tube, fermé à l'extérieur par du mastic Golaz, est traversé par le couple, dont l'un des fils est séparé de l'autre par un petit tube en silice. La soudure du couple est une sphère de 1^{mm} de diamètre, obtenue en faisant jaillir l'arc électrique entre les extrémités des fils.

La nacelle contenant le chlorure est poussée au milieu du four, au moyen du couple qui reste au contact de la paroi antérieure; en inclinant le tube de porcelaine d'un angle de 30° à 45° sur l'horizon, le chlorure fondu vient se rassembler autour de la soudure du couple; on peut,

avec le dispositif précédent, observer la température de fusion avec une grande exactitude, en utilisant une quantité de substance ne dépassant pas 1^g à 2^g.

Le couple a été gradué en prenant comme points fixes :

Ébullition de l'eau.....	100°
Ébullition de la naphtaline.....	218
Fusion du nitrate de potasse.....	336
Iodure de potassium.....	705
Chlorure de potassium.....	790

Propriétés communes à tous les chlorures de ce groupe. Tous les chlorures de ce groupe possèdent des propriétés générales, dont les unes sont communes à presque tous les chlorures anhydres, et les autres sont liées au caractère de bases fortes, qui appartient à tous les oxydes du groupe des terres rares. Ils se dissolvent dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur ; rapidement, et avec sifflement, lorsqu'ils n'ont pas été fondus ; lentement et sans bruit, lorsqu'ils ont été fondus.

Comme presque tous les chlorures anhydres, ils sont très hygroscopiques, et tombent rapidement en déliquescence, lorsqu'ils sont abandonnés à l'air.

Leurs dissolutions, même celles des chlorures de néo-ytterbium et de lutécium, qui correspondent aux bases les plus faibles de la série, ne sont pas hydrolisées : elles sont neutres au méthylorange, et font virer au rouge vineux le tournesol sensible.

Ces chlorures, comme la plupart des chlorures anhydres, sont transformés en bromures et en iodures, par l'action des gaz bromhydrique et iodhydrique.

I. *Chlorure de lanthane.* — Le chlorure La Cl_3 a été préparé soit à partir de l'oxyde pur, La_2O_3 , de l'oxyde contenant des quantités variables de carbonate, et de l'oxalate. La transformation est plus facile et se fait à

plus basse température pour l'oxalate que pour le carbonate, et pour le carbonate que pour l'oxyde. Cette observation est générale.

Il semblerait donc que, pour préparer le chlorure, il fût plus commode de s'adresser à l'oxalate qu'à l'oxyde; car, outre l'avantage indiqué, on éviterait la transformation de l'oxalate en oxyde. Il n'en est rien : l'oxalate est volumineux et, par suite, ne permet de préparer que peu de chlorure à la fois.

J'ai pu à partir de 25^g d'oxyde préparer près de 40^g de chlorure en une seule opération. L'analyse de ce composé a donné :

Matière.	Ag Cl.	La ² O ³ .
1,0797	1,8934	0,7152
	Observé.	Calculé.
Cl pour 100.....	43,38	43,38
La pour 100.....	56,48	56,62

L'oxyde provenant de la calcination de l'oxalate, pour le dosage du lanthane, a été porté au rouge dans un courant d'hydrogène, pour réduire la petite quantité de carbonate qu'il pouvait renfermer.

Le chlorure de lanthane fondu se présente à la température ordinaire, sous la forme d'un corps blanc, formant de gros cristaux incolores bacillaires courts.

Leur étude cristallographique n'a pas été faite, non plus que celle de tous les chlorures de ce groupe, parce qu'ils sont, comme on sait, très altérables à l'air.

La densité à 0° de chlorure fondu rapportée à l'eau à 4° a été trouvée égale à 3,79 comme moyenne de trois expériences concordantes

$$d_4^0 = 3,79.$$

La température de fusion a été déterminée en suivant les indications du galvanomètre par refroidissement du corps fondu, et par échauffement.

Dans une première expérience par refroidissement, la température est descendue lentement jusqu'à 830° , puis est remontée brusquement à 878° sans s'y maintenir; dans une deuxième expérience, elle est descendue jusqu'à 836° , puis est remontée brusquement à 880° sans s'y maintenir. Cette température de 880° est un minimum de la température de fusion.

En suivant la marche du couple dans les expériences par échauffement, j'ai observé un ralentissement très net, de 887° à 893° . J'ai adopté 890° pour la température de fusion du chlorure de lanthane; on remarquera qu'il s'est produit une surfusion assez considérable de 60° dans la première opération par refroidissement.

II. *Chlorure de cérium*. — L'oxyde cérique jaune Ce O_2 est transformé en chlorure céreux Ce Cl_3 , dans les mêmes conditions que l'oxyde de lanthane. La réaction est achevée vers 800° .

J'ai pu préparer également une cinquantaine de grammes de chlorure céreux par action du protochlorure de soufre sur le sulfate. La transformation est des plus commodes. Elle se fait mieux qu'avec l'oxyde et le carbonate, car elle est achevée à 600° - 650° .

Il en est de même de tous les sulfates du groupe. Au point de vue de la préparation des chlorures, cette transformation est sujette aux mêmes observations que la transformation des oxalates.

L'analyse du chlorure a donné :

	Calculé.	Observé.
Cl pour 100	43,16	43,19
Ce pour 100	56,84	56,83

Le dosage du cérium a été fait en précipitant cet élément par l'ammoniaque dans la solution du chlorure préalablement transformée en nitrate par l'acide nitrique. Le chlorure, ayant cristallisé après fusion, se présente sous la

forme de gros cristaux incolores bacillaires, courts, mais beaucoup plus nets que les cristaux correspondants du lanthane.

La densité de ce chlorure à 0°, par rapport à l'eau à 4°, a été trouvée égale à 3,92,

$$d_4^0 \times 3,92,$$

comme moyenne de trois expériences très concordantes.

La température de fusion a été déterminée, comme celle du chlorure de lanthane.

Dans une première expérience par refroidissement du chlorure fondu, la température est descendue lentement jusqu'à 762°, puis est remontée brusquement jusqu'à 842°; dans deux autres expériences, la température est descendue respectivement à 804° et à 815°, pour remonter à 842°; 842° est donc un minimum de la température de fusion.

Dans trois expériences faites par échauffement, on a observé un ralentissement très marqué de la température, de 844° à 852°. J'adopte 848° pour la température de fusion du chlorure cérique. A ma connaissance, cette constante n'avait pas encore été indiquée.

On remarquera la surfusion énorme de 86°, observée dans la première expérience par refroidissement, plus considérable encore, que celle constatée avec le chlorure de lanthane.

III. *Chlorure de praséodyme.* — Par l'action du chlorure de soufre S^2Cl^2 , l'oxyde noir de praséodyme Pr^4O^7 a conduit au chlorure $PrCl^3$; au début de l'attaque, au voisinage de 500°, on constate qu'il change de teinte en passant au jaune clair, L'oxyde Pr^4O^7 est d'abord réduit et transformé en oxyde Pr^2O^3 . La réaction s'achève comme on sait. L'analyse de cette substance a donné :

	Observé.	Calculé.
Cl pour 100.....	42,99	43,11
Pr pour 100.....	56,64	56,88

Lorsqu'il a été cristallisé par fusion, ce chlorure forme de longues aiguilles vertes. Amené à fusion, sa teinte se fonce et devient presque noire.

La densité à 0°, par rapport à l'eau à 4°, du chlorure a été trouvée égale à 4,07,

$$d_4^0 = 4,07,$$

déterminée par une seule expérience avec 1^g,7 de substance. Elle comporte une erreur relative de 0,5 pour 100.

En suivant le refroidissement du chlorure amené à fusion, on a constaté dans une première expérience une descente lente de la température, jusqu'à 797°, puis une montée brusque à 802°, température qui s'est maintenue pendant quelques instants; dans une deuxième expérience, la température est descendue lentement jusqu'à 801°, et elle est montée rapidement jusqu'à 805° pour s'y maintenir pendant quelques secondes. La température de fusion est au moins 805°. Deux expériences par échauffement ont indiqué un ralentissement très marqué de la température, de 808° à 812°. Je prends 810° pour la température de fusion du chlorure de praséodyme. La surfusion a été ici seulement de 9° à 10°.

IV. *Chlorure de néodyme.* — L'oxyde violet Nd² O³ soumis à l'action du chlorure de soufre S² Cl² a donné le chlorure Nd Cl³. J'ai préparé ainsi 30^g de chlorure en une seule opération. L'analyse de ce produit a donné :

	Observé.	Calculé.
Cl pour 100.....	42,34	42,46
Nd pour 100.....	57,43	57,53

Quand il a cristallisé par fusion, le chlorure de néodyme se présente sous la forme de gros prismes violacés bacillaires, cannelés. Amené à fusion, il présente une teinte vert foncé noir.

La densité du chlorure fondu à 0° , rapportée à l'eau à 4° , a été trouvée égale à 4,14,

$$d_4^0 = 4,14,$$

comme moyenne de deux expériences concordantes.

Pour déterminer la température de fusion, on a observé dans deux opérations, par refroidissement du chlorure amené à fusion, une descente lente de la température jusqu'à 765° , puis une montée rapide jusqu'à 778° , température qui s'est maintenue pendant quelques secondes. La température de fusion de ce chlorure est donc au moins 778° .

Par élévation de température, on a observé deux fois un palier très net à 784° . La température de fusion du chlorure de néodyme est 784° .

V. *Chlorure de samarium*. — La samarine Sm^2O^3 , qui est de tous les oxydes du groupe cérique le plus difficile à transformer en chlorure, est aisément amenée à l'état de chlorure Sm Cl^3 par le chlorure de soufre S^2Cl^2 .

La préparation peut porter sur des quantités importantes de matière.

L'analyse du composé obtenu a donné :

Matière.	Ag Cl.	Sm^2O^3 .
0,4131	0,6913	0,2797
	Observé.	Calculé.
Cl pour 100	41,40	41,46
Sm pour 100	58,37	58,54

En dosant le samarium par précipitation de ce métal, dans la solution du chlorure, par l'acide oxalique, on a trouvé le nombre trop élevé 59,26 pour 100. Le chlorure de samarium, cristallisé par fusion et refroidissement, se présente sous la forme de gros cristaux jaunes, bacillaires, courts.

La densité du chlorure fondu à 0° , par rapport à l'eau à 4° , a été trouvée égale à 4,27,

$$d_4^0 = 4,27,$$

comme moyenne de deux expériences.

En suivant le refroidissement du chlorure amené à fusion dans une première expérience, on a observé un abaissement lent jusqu'à 660° , puis une montée brusque jusqu'à 679° , température qui s'est maintenue un court instant; dans une deuxième expérience, on a observé une descente jusqu'à 666° , puis une montée rapide jusqu'à 680° , avec un léger arrêt. La température de 680° est un minimum de la température de fusion.

Dans deux expériences par échauffement, j'ai observé un palier très net à 686° .

La température de fusion du chlorure de samarium est de 686° .

Ces constantes avaient été déterminées, sauf pour le cérium, par M. Matignon dans un travail très complet et cité plus haut.

Je les ai reprises, afin qu'elles soient comparables à celles des chlorures du groupe yttrique, non encore décrits, dont je fais étude ci-après. Une faible différence, dans la valeur des densités principalement, prend en effet une importance considérable dans une série où deux termes qui se suivent ont des masses moléculaires et des propriétés si voisines. Voici du reste la double série de constantes, la série I étant, dans chaque groupe, celle déterminée par M. Matignon :

Températures de fusion.

	La Cl ³ .	Ce Cl ³ .	Pr Cl ³ .	Nd Cl ³ .	Sm Cl ³ .
I...	907°	»	818°	785°	686°
II...	890°	848°	810°	784°	686°

		Densités.			
	La Cl ³ .	Ce Cl ³ .	Pr Cl ³ .	Nd Cl ³ .	Sm Cl ³ .
I...	3,95	»	4,02	4,19	4,46
II...	3,79	3,92	4,07	4,14	4,27

Dans l'ensemble, on voit que les deux séries de nombres relatifs aux points de fusion sont aussi concordants que possible.

La série des densités de M. Matignon forme un ensemble de nombres plus élevés que le mien ; les différences doivent tenir à la différence des préparations ; si l'on en excepte le praséodyme, pour lequel je n'ai donné qu'une valeur approchée, on voit que les deux séries ont la même allure.

M. Robinson (¹), qui a préparé le chlorure cérique en vue de la détermination du poids atomique du cérium, a indiqué pour sa densité le nombre 3,88 très voisin de celui que j'ai observé, 3,92.

VI. *Chlorure d'europium*. — L'europine Eu³ O³, traitée par le chlorure de soufre S² Cl², a donné le chlorure Eu Cl³. L'attaque commence entre 200° et 250°. On chauffe pendant 3 heures en élevant graduellement la température de 250° à 400° ; on met l'appareil en relation avec un générateur à chlore sec et l'on achève à 450°-480°. On refroidit dans un courant de chlore sec.

Le corps ainsi obtenu a donné à l'analyse :

Matière.	Ag Cl.	Eu ² O ³ .
0,2359	0,3919	0,1601
	Observé.	Calculé.
Cl pour 100.....	41,09	41,20
Eu pour 100.....	58,57	58,80

Le corps ainsi obtenu a un aspect jaune verdâtre cris-

(¹) ROBINSON, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXXVII, p. 1884.

tallin. Il se présente en fines aiguilles visibles à la loupe. Je ne disposais pas de quantités de matière suffisantes pour faire une étude de la densité et du point de fusion de cette substance.

VII. *Chlorure de gadolinium*. — La gadoline Gd^2O^3 est très aisément transformée en chlorure $GdCl^3$ par le chlorure de soufre S^2Cl^2 . J'ai pu préparer facilement 15^g de cette substance.

Dans une expérience, on a suivi à la balance la transformation de l'oxyde en chlorure. Elle a donné :

Oxyde utilisé.	Chlorure. observé.	Poids de chlorure p. 100 rapporté à l'oxyde	
		observé.	calculé.
1,8191	2,6380	145,02	145,50

L'analyse a donné :

Matière.	Ag Cl.	Gd^2O^3 .
0,6001	0,9776	0,4114
	Observé.	Calculé.
Cl pour 100.....	40,30	40,37
Gd pour 100.....	59,49	59,63

Quand il a été cristallisé par fusion et refroidissement, il se présente sous la forme de longues aiguilles enchevêtrées, blanches; ce sont des prismes analogues à ceux formés par les chlorures du groupe cérique, mais beaucoup moins gros.

Leur densité à 0°, par rapport à l'eau à 4°, a été trouvée égale à 4,52 comme moyenne de deux expériences concordantes :

$$d_4^0 = 4,52.$$

En suivant la marche de la température dans la fusion du chlorure, j'ai constaté un abaissement lent jusqu'à 620°, puis une montée brusque à 626°, température qui

s'est maintenue pendant quelques instants. La température de fusion est donc au moins 626°.

Par échauffement, j'ai observé deux fois un palier très net à 628°. La température de fusion du chlorure de gadolinium est donc 628°. La surfusion a été ici seulement de 8°.

Comme je disposais d'une quantité de matière suffisante, j'ai fait une étude plus complète du chlorure de gadolinium.

Oxychlorure de gadolinium. — On sait que les chlorures du groupe cérique donnent avec la plus grande facilité des oxychlorures du type MOCl .

On obtient, en particulier, ces oxychlorures par action d'un courant d'air lent sur les chlorures fondus. Il était intéressant de se demander si les chlorures du groupe yttrique donnaient lieu à la même réaction. Je l'ai essayée sur le chlorure de gadolinium. J'ai constaté, par l'action d'un courant d'air lent sur le chlorure de gadolinium chauffé à sa température de fusion, que la substitution de l'oxygène au chlore se fait en deux phases : dans une première phase rapide, un atome d'oxygène remplace deux atomes de chlore ; dans une deuxième phase beaucoup plus lente, l'oxygène chasse le dernier atome de chlore contenu dans l'oxychlorure. J'en ai conclu à l'existence d'un oxychlorure défini de composition GdOCl . Voici la marche de deux expériences :

	Température.	Chlorure expérimenté.	Après. h m	Perte de poids.	Perte de poids pour 100	
					observée après.	calculée pour GdOCl .
I....	740°	0,9858	2.30	0,2161	21,92	20,85
			5.45	0,2253	22,85	»
II...	640°	0,6965	2.30	0,0707	10,15	20,85
			4.30	0,1480	21,25	»
			5.40	0,1489	21,38	»

L'expérience (1) a été faite en utilisant un courant d'air plus rapide que dans l'expérience (2).

L'expérience (2) montre que la première phase a eu une durée voisine de 4 heures, pendant laquelle la perte de poids a été sensiblement proportionnelle au temps. Cette perte est 42 fois plus rapide que celle qui correspond à la deuxième phase.

M. Matignon, en faisant la même étude avec les chlorures de néodyme, de praséodyme et de samarium, a obtenu un arrêt très net, quand la substance avait la composition MO Cl .

La substance obtenue au bout de la première phase est d'apparence non cristalline; elle est très lentement soluble dans les acides nitrique et sulfurique étendus et froids; en particulier, la dissolution de 0^g, 3839 de cette substance a demandé, après des agitations répétées, 3 jours pour être totale, dans de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau; au fur et à mesure de la dissolution, la matière non dissoute se transforme en paillettes cristallines ayant l'aspect de la fluorine; c'est sans doute l'aspect de l'oxychlorure qui était recouvert superficiellement d'oxyde.

J'ai mis à profit la propriété précédente pour doser le chlore de l'oxychlorure de gadolinium. L'analyse a donné :

Matière.	Ag Cl.	Cl pour 100	
		observé.	calculé pour Gd O Cl.
0,3839	0,2609	16,81	17,00

VIII. *Chlorure de terbium*. — L'oxyde de terbium Tb^4O^7 marron, chauffé à basse température dans une atmosphère de protochlorure de soufre, a rapidement blanchi. Il a d'abord été réduit à l'état de terbine Tb^2O^3 . L'opération a été terminée comme il a été indiqué.

L'analyse de cette substance a donné :

Matière.	Chlorure d'argent.	Tl ⁴ O ⁷ .
0,6249	1,1012	0,4361
	Observé.	Calculé.
Cl pour 100.....	40,01	40,04
Tl pour 100.....	59,57	59,96

Le métal a été pesé à l'état d'oxyde Tb⁴O⁷ obtenu par calcination de l'oxalate. MM. Urbain et Jantsch (1) ont en effet montré que l'oxyde de terbium provenant de la calcination des sels à acides volatils a une composition répondant exactement à Tb⁴O⁷.

Quand le chlorure a été cristallisé par fusion, il se présente sous la forme de fines aiguilles blanches enchevêtrées, rappelant tout à fait le chlorure de gadolinium.

La densité de cette substance à 0°, par rapport à l'eau à 4°, a été trouvée égale à 4,35 :

$$d_4^0 = 4,35.$$

Cette détermination faite une seule fois, avec une quantité de chlorure égale à 0^g,7, comporte une erreur voisine de 2 pour 100. Je l'ai faite seulement pour voir où le terbium vient se placer dans le groupe des terres rares, au point de vue de la densité de son chlorure.

En suivant le refroidissement de ce chlorure amené à fusion, on a observé :

	Une cessation de surfusion aux températures de :	Avec montée brusque aux températures de :
Dans une 1 ^{re} expérience....	568 ⁰	577 ⁰
» 2 ^e »	571	577
» 3 ^e »	574	580
» 4 ^e »	580	580
» 5 ^e »	574	581

(1) G. URBAIN et JANTSCH, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 127.

La température de 581° est donc un minimum du point de fusion.

En procédant par échauffement, j'ai observé un ralentissement très net de la température, entre 582° et 594° . J'adopte 588° pour la température de fusion du chlorure de terbium. La surfusion maximum a été de 20° .

IX. *Chlorure de dysprosium*. — L'oxyde de dysprosium $Dy^2 O_3$, blanc jaunâtre, chauffé dans la vapeur de protochlorure de soufre, a donné le chlorure $DyCl^3$.

La préparation est cependant un peu plus délicate que celle du chlorure de gadolinium, car il y a tendance à la formation d'oxychlorure. Mais, si l'oxyde est chauffé lentement dans le réactif chlorurant, on obtient un chlorure parfaitement pur, comme le montre l'analyse suivante :

	Observé.	Calculé.
Cl pour 100.....	39,41	39,59
Dy pour 100.....	60,12	60,41

Son aspect diffère essentiellement de celui des chlorures précédents ; cristallisé par fusion et refroidissement, il se présente en très beaux cristaux constituant des paillettes blanc jaunâtre à éclat nacré.

Amené à fusion, il forme un liquide incolore et transparent.

Sa solution dans l'eau est incolore, lorsqu'elle est étendue, et jaune lorsqu'elle est concentrée.

Sa densité à 0° , par rapport à l'eau à 4° , a été trouvée égale à 3,67 comme moyenne de deux expériences concordantes :

$$d_4^0 = 3,67.$$

En observant le refroidissement de ce chlorure amené à fusion, j'ai constaté, dans une expérience particulière, un abaissement lent de la température, jusqu'à 666° , puis une ascension brusque jusqu'à 676° , température qui s'est

maintenue quelques instants. La température de fusion est donc au moins 676° .

Dans deux expériences par échauffement, j'ai observé un palier très net à 680° .

La température de fusion du chlorure de dysprosium est donc de 680° . La surfusion observée dans la première expérience a été de 14° .

Oxychlorure de dysprosium. — Dans les mêmes conditions que le chlorure de gadolinium, le chlorure de dysprosium est transformé en oxychlorure. En chauffant à 850° le chlorure de dysprosium, dans un lent courant d'air, on constate une substitution de l'oxygène au chlore qui se fait en deux phases : une première phase rapide, qui aboutit à la formation de Dy O Cl ; une autre phase beaucoup plus lente, dont le terme est l'oxyde Dy^2O^3 . Une expérience particulière a donné :

Chlorure expérimenté.	Après.	Perte de poids.	Perte de poids pour 100	
			observée après.	calculée pour Dy O Cl .
1,1136....	^h 2	0,0906	8,15	20,44
	5	0,2454	22,03	»
	6	0,2471	22,19	»

Ce Tableau montre que, dans les conditions de l'expérience, la formation de l'oxychlorure a été obtenue au bout d'un temps égal à 4 heures et demie. La séparation des deux phases est ici moins nette que dans l'expérience (2) faite avec le chlorure de gadolinium, parce que le chlorure de dysprosium a été chauffé à une température supérieure de près de 200° à sa température de fusion.

Pendant l'opération, le chlorure, d'abord liquide, se solidifie progressivement et grimpe le long des parois de la nacelle,

L'oxychlorure de dysprosium forme des paillettes jaune verdâtre, qui par leur aspect rappellent la fluorine.

Il est soluble dans les acides nitrique et sulfurique, dans les mêmes conditions que l'oxychlorure de gadolinium ; en particulier il a fallu 50 heures pour dissoudre à froid, après des agitations répétées, 0^g,6299 de cette substance, dans l'acide azotique étendu de deux fois son volume d'eau.

Pendant la dissolution, la substance non encore dissoute est blanche ; elle ressemble tout à fait à la fluorine. Cette dernière expérience a été mise à profit pour doser le chlore de l'oxychlorure de dysprosium. On a obtenu :

Matière.	Ag Cl.	Cl pour 100	
		observé.	calculé pour Dy O Cl.
0,6299	0,4062	15,95	16,58

X. *Chlorure de néo-ytterbium et de lutécium.* — J'ai pu transformer très facilement en chlorures, par le protochlorure de soufre, des mélanges en proportions quelconques d'oxydes des constituants de l'ytterbium. La transformation se fait sans difficulté. J'ai d'abord opéré sur un mélange assez riche en lutécium correspondant à Lu = 173,3. On a apprécié la transformation de l'oxyde en chlorure en suivant à la balance les variations de poids d'une quantité connue d'oxyde. On a trouvé :

Oxyde.	Poids de chlorure		Poids de chlorure p. 100 rapporté au poids d'oxyde	
	observé.	calculé.	observé.	calculé.
3,1702	4,4757	4,4961	141,18	141,79

J'ai de même transformé en chlorure un mélange d'oxydes riche en néo-ytterbium et correspondant à

Ny = 172,25 environ. L'expérience a donné :

Oxyde.	Poids de chlorure p. 100 rapporté au poids d'oxyde			
	Poids de chlorure			
	observé.	calculé.	observé.	calculé.
2,1314	3,0168	3,0262	141,54	141,98

Les chlorures ainsi obtenus, cristallisés par fusion et refroidissement, sont incolores; ils forment des écailles nacrées, qui, à la couleur près, rappellent tout à fait le chlorure de dysprosium. Il semble bien, du reste, que cet aspect cristallin appartienne à tous les chlorures de terres rares qui vont du dysprosium au lutécium, car il s'observe avec des mélanges de néo-ytterbium et de thulium contenant parfois de petites quantités d'erbium qui leur communiquent une teinte rose.

La densité à 0°, rapportée à l'eau à 4° du chlorure fondu d'un mélange riche en néo-ytterbium, a été trouvée égale à 3,98 :

$$d_4^0 = 3,98.$$

Je n'ai fait cette mesure que pour voir l'allure générale de la variation de la densité des chlorures anhydres avec le poids atomique dans le groupe des terres rares.

J'ai déterminé les températures de fusion de chlorures de mélanges de lutécium et de néo-ytterbium contenant :

1° Environ 70 pour 100 de lutécium;

2° Néo-ytterbium sans lutécium et un peu de thulium.

1° Dans des expériences par refroidissement je n'ai pu observer qu'une seule fois le phénomène de surfusion; il a cessé à 906° et la température est remontée brusquement à 909° sans s'y maintenir. La température de 909° est donc un minimum du point de fusion. Il était important d'avoir ce minimum, car, dans des expériences par échauffement, il s'est produit un ralentissement de la

température dans l'intervalle étendu de 898° à 922° qui comprend précisément la température de 909° ; j'ai adopté 916° comme température de fusion du chlorure du mélange (1), parce que c'est à cette température que le ralentissement était le plus marqué.

2° Avec ce chlorure, je n'ai pas observé de surfusion. Dans des expériences par refroidissement du chlorure amené à fusion, il s'est produit un ralentissement très net de la température dans l'intervalle 873° - 867° .

Par échauffement il s'est produit un ralentissement très net de 877° à 883° . Je prends 880° comme température de fusion du mélange (2).

Si nous résumons l'étude que nous venons de faire des chlorures du groupe des terres rares, nous voyons qu'au point de vue de leur préparation, le procédé au protochlorure est plus avantageux que le procédé au mélange de chlore et de bichlorure de soufre, car il permet à la fois de les obtenir en grande quantité et plus purs.

Le Tableau suivant, qui groupe les teneurs en chlore observées pour ces chlorures préparés par les deux méthodes, fait bien voir la supériorité du nouveau procédé sur l'ancien, quant à la pureté de ces substances :

Substance.	Teneur pour 100 en chlore		
	observée.		
	Cl + bichlo- rure de soufre.	Protochlorure de soufre.	Calculée.
Chlorure de lanthane.....	42,71	43,38	43,38
» de cérium.....	42,50	43,19	43,16
» de praséodyme...	42,71	42,99	43,11
» de néodyme.....	42,30	42,34	42,46
» de samarium....	40,51	41,40	41,46
» d'europium.....	39,46	41,09	41,20
» de gadolinium...	40,17	40,30	40,37
» de terbium.....	39,34	40,01	40,04
» de dysprosium...	39,25	39,41	39,59

Dressons de même le Tableau des points de fusion en classant les éléments par ordre de poids atomique croissant :

Chlorures.	Points de fusion.
La Cl ³	890°
Ce Cl ³	848
Pr Cl ³	810
Nd Cl ³	784
Sm Cl ³	686
Eu Cl ³	?
Gd Cl ³	628
Tb Cl ³	588
Dy Cl ³	680
Ny Cl ³ voisin de.....	880
Lu Cl ³	>916

On voit que, dans le groupe cérique, les températures de fusion des chlorures s'abaissent quand le poids atomique augmente. Si l'on en excepte l'euporium, pour lequel il n'a pas été fait de détermination, on voit en outre que cette loi se poursuit quand on pénètre dans le groupe yttrique jusqu'au terbium, dont le point de fusion du chlorure marque un minimum. Le point de fusion croît ensuite en même temps que le poids atomique, quand on s'avance vers le lutécium. Mais, quand on part du terbium, la variation des points de fusion avec le poids atomique est plus rapide du côté des poids atomiques croissants que du côté des poids atomiques décroissants; c'est ainsi que pour le dysprosium, dont le poids atomique dépasse seulement de trois unités celui du terbium, le point de fusion du chlorure est sensiblement le même que celui du chlorure de samarium, qui correspond à un élément dont le poids atomique est inférieur de neuf unités à celui du terbium. Des remarques analogues s'appliquent au lutécium et au lanthane.

Nous observerons enfin que dans le groupe yttrique,

tout au moins dans la région du néo-ytterbium et du lutécium, l'intervalle de température pendant lequel le corps est liquide se resserre, puisque le chlorure de lutécium, qui fond plus haut que le chlorure de néo-ytterbium, est plus volatil ⁽¹⁾ que ce dernier.

Faisons de même un Tableau des densités de ces chlorures par ordre de poids atomique croissant :

Chlorure.	Densité.	Volume moléc. $\times$ 100.
La Cl ³	3,79	1,54
Ce Cl ³	3,92	1,59
Pr Cl ³	4,07	1,64
Nd Cl ³	4,14	1,65
Sm Cl ³	4,27	1,66
Eu Cl ³	?	?
Gd Cl ³	4,52	1,71
Tb Cl ³ voisin de.....	4,35	1,64
Dy Cl ³	3,67	1,36
Ny } Cl ³	3,98	1,42
Lu }		

Nous voyons que dans le groupe cérique la densité croît régulièrement, en même temps que le poids atomique. Cette marche se poursuit quand on s'avance dans le groupe yttrique, jusqu'au gadolinium, pour lequel il y a un maximum.

Le chlorure de terbium a lui-même une densité élevée, qui, malgré l'incertitude qui règne sur sa mesure, semble plus faible que celle du chlorure de gadolinium. Il y a ensuite une brusque diminution de densité quand on passe au dysprosium; cette particularité est à rapprocher du changement de forme cristalline observé quand on passe du terbium au dysprosium. La densité croît ensuite lentement quand on s'avance vers le lutécium.

(1) G. URBAIN, BOURION et MAILLARD, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1909, p. 127.

Le volume moléculaire suit une marche analogue, mais les variations de cette grandeur, fonction de la densité et de la masse moléculaire, sont moins rapides; c'est ainsi que du lanthane au gadolinium l'augmentation relative de la densité, rapportée au gadolinium, est de 16 pour 100, tandis qu'elle n'est que de 10 pour 100 pour le volume moléculaire; de même, du gadolinium au *lutécium*, *néo-ytterbium*, la diminution relative de la densité est de 12 pour 100, celle du volume moléculaire étant seulement de 11 pour 100.

Ainsi se trouve confirmée une fois de plus cette observation faite autrefois par Marignac et sur laquelle M. Urbain ⁽¹⁾ a particulièrement insisté, à savoir qu'on passe d'une façon continue du groupe cérique au groupe yttrique sans qu'on puisse trouver de séparation bien tranchée entre ces deux groupes.

Cette observation, établie d'abord par ces savants, quant à la solubilité des sels, a été étendue au magnétisme par les recherches faites dans cette voie par M. Stephan Meyer ⁽²⁾ et MM. G. Urbain et Jantsch ⁽³⁾.

Les variations observées d'un terme au suivant, pour la densité et pour le point de fusion, viennent appuyer et généraliser ces observations.

APPLICATION DES MÉTHODES PRÉCÉDENTES A L'ANALYSE CHIMIQUE.

Dans les opérations d'analyse quantitative, les éléments à séparer peuvent être amenés souvent sans difficulté à l'état d'oxydes; en outre, un grand nombre de minéraux sont des oxydes ou des sels oxygénés.

On peut, par suite, utiliser avec avantage les propriétés

(1) G. URBAIN, *Thèse de Doctorat*, p. 51, Paris, 1899.

(2) STEPHAN MEYER, *Sitz. Ber. Vienn. Akad.*, 23 janvier 1902.

(3) G. URBAIN et JANTSCH, *Comptes rendus*, t. CXLVII, p. 1216.

chlorurantes du chlorure de soufre pour effectuer un certain nombre de séparations analytiques ou des attaques de minéraux.

L'intérêt de l'emploi du chlorure de soufre pour ce genre d'opérations résulte manifestement :

- 1° De ce qu'il n'apporte aucune matière fixe ;
- 2° De ce qu'il permet de faire des chlorurations à plus basse température qu'aucun autre réactif de ce type.

Le principe de la méthode analytique fondée sur l'emploi du chlorure de soufre repose sur les deux ordres de faits suivants :

1° *Dans les conditions de température où l'on fait l'attaque des oxydes ou des composés oxygénés, certains d'entre eux sont inaltérés ; les autres sont transformés en chlorures ;*

2° Parmi ces chlorures, les uns sont fixes dans les conditions où l'on opère ; les autres sont entièrement volatils.

Il en résulte que dans le cas le plus général on a séparé les éléments du mélange ou du minerai en trois groupes :

- a.* Celui des oxydes inaltérés, généralement insolubles ;
- b.* Celui des chlorures fixes, généralement solubles, qu'on sépare facilement par dissolution dans l'eau des oxydes inaltérés ;
- c.* Celui des chlorures volatils.

On applique alors les méthodes de la voie humide pour séparer les éléments des groupes *b* et *c*.

Ce cas général se présente, comme nous le verrons dans l'analyse des wolframs. Souvent le cas est plus simple ; on n'a, par exemple, que les groupes *b* et *c*.

Ce procédé est particulièrement avantageux dans certaines analyses où l'on sépare deux éléments par la diffé-

rence de volatilité de leurs chlorures, alors que leur séparation est difficile par les méthodes de la voie humide.

Ce cas se présente pour le fer et le manganèse dans l'analyse des wolframs.

J'ai appliqué cette méthode d'abord à l'analyse des sels de tungstène et de ses minéraux, puis à la séparation du thorium, du cérium et du glucinium.

TROISIÈME PARTIE.

Sur le dosage de l'acide tungstique et sa séparation d'avec d'autres corps.

CHAPITRE I.

SÉPARATION DE LA SILICE ET DE L'ACIDE TUNGSTIQUE.

La séparation de la silice et de l'acide tungstique offre un grand intérêt. Elle se présente dans l'analyse des minéraux du tungstène et de certains composés de cet élément, comme l'acide silicotungstique et ses sels. Elle a été considérée, jusqu'à ces dernières années, comme un des problèmes les plus difficiles de l'analyse chimique. On le résout aisément par le procédé actuel.

Deux méthodes étaient autrefois utilisées pour séparer la silice de l'acide tungstique : l'attaque par le bisulfate de potasse et l'attaque par l'acide fluorhydrique. Dans l'attaque par le bisulfate, on obtient toujours pour la silice des nombres trop élevés (1).

Le procédé à l'acide fluorhydrique donne de mauvais

(1) ROSE, t. II, p. 906. — MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. III, 1864, p. 9.

résultats (Marignac) dans le cas où la proportion d'acide tungstique est élevée. D'après MM. Friedheim, Pinagel et Henderson, il ne conviendrait qu'à des mélanges physiques des deux oxydes, ou bien au mélange obtenu en les précipitant par des acides.

Une autre méthode est basée sur l'emploi du gaz chlorhydrique, qui, à température élevée, transforme l'acide tungstique en oxychlorures volatils et laisse la silice inaltérée.

Cette méthode, indiquée par Périllon ⁽¹⁾ dès 1824, a été retrouvée dans ces dernières années par MM. Friedheim, Henderson et Pinagel ⁽²⁾. Elle donne de bons résultats, mais nécessite une température élevée (voisine de la décomposition de l'acide chlorhydrique).

Depuis que j'ai indiqué ⁽³⁾ le procédé de séparation actuel, deux nouvelles méthodes ont été publiées : M. Defacqz ⁽⁴⁾ transforme en un mélange d'oxychlorures ou d'hexachlorures volatils le tungstène provenant de la réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène, dans un mélange de silice et d'acide tungstique ; cette méthode est très exacte, mais elle est un peu longue : elle nécessite deux opérations.

M. Nicolardot ⁽⁵⁾, en faisant agir à une température voisine de 500° un mélange de chloroforme et d'air sur le mélange des deux oxydes, a pu séparer la silice de l'acide tungstique en entraînant ce dernier sous forme d'oxychlorures volatils.

Le procédé, basé sur l'emploi du chlorure de soufre, me semble intéressant, parce qu'il permet d'opérer à une

(1) PÉRILLON, *Bulletin de la Société de l'Industrie minérale*, 1884.

(2) C. FRIEDHEIM, W.-H. HENDERSON et A. PINAGEL, *Zeitsch. f. anorg. Ch.*, t. XLV, 1905, p. 396-411.

(3) F. BOURION, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 1102.

(4) DEFACQZ, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 1102, et *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III-IV, 1908, p. 892.

(5) NICOLARDOT, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 795.

température ne dépassant pas 260° – 280° , et qu'il est très rapide. J'ai d'abord étudié l'action du mélange de chlore et de bichlorure de soufre sur les deux oxydes séparés.

Action du mélange de chlore et de bichlorure de soufre sur l'acide tungstique. — En chauffant graduellement de 150° à 280° l'acide tungstique dans un courant de chlore entraînant des vapeurs de bichlorure de soufre, j'ai observé une attaque complète de cet oxyde avec transformation correspondante en oxychlorures $TuOCl^1$ et TuO^2Cl^2 ; $0^g,4723$ d'acide tungstique ont laissé après 1 heure et demie un résidu de $0^g,0001$.

Action du mélange de chlore et de bichlorure de soufre sur la silice précipitée. — Cette étude a été faite en employant un courant de chlore entraînant des quantités considérables de chlorure de soufre; dans chaque opération, le poids de ce réactif utilisé n'était pas inférieur à 300^g . La température était déterminée par un couple thermo-électrique, protégé contre l'action du réactif chlorurant, en le plaçant à l'intérieur d'un tube de verre peu fusible (¹), fermé intérieurement. Pour être pesée exactement, la silice était calcinée au rouge avant et après chaque opération, dans un courant d'air sec, car cette substance dissout facilement les gaz et retient des quantités notables de chlore et de chlorure de soufre.

Les résultats de cette étude sont contenus dans le Tableau suivant :

(¹) J'ai constaté (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V-VI, 1909, p. 396, Communication verbale) que, au rouge, le platine est transformé en sulfure platinéux PtS , dans un mélange de chlore et de bichlorure de soufre.

Tempé- rature.	Poids de SiO_2 .	Durée de l'attaque.	Perte de poids.	Perte de poids pour 100 par heure.
	g	h m	g	
375....	0,7082	4.30	0,0005	0,01
430....	0,8154	6.15	0,0016	0,03
455....	0,8179	4	0,0025	0,07
525....	0,7807	6.30	0,0035	0,07
620....	0,3577	4	0,0138	0,96
750....	0,7772	3.40	0,4195	14,4

Ces résultats montrent que la silice est pratiquement inaltérée jusqu'à la température de 525° .

On peut tirer, de la différence d'action du mélange chlorurant sur la silice et l'acide tungstique entre 150° et 500° , une méthode de séparation quantitative des deux composés..

Appareil. — Je décris en détails l'appareil qui a servi à faire la séparation de la silice et de l'acide tungstique, parce que, à quelques variantes près, c'est celui qui a été utilisé pour toutes les opérations analytiques indiquées dans ce travail.

Le chlore, desséché par son passage à travers deux

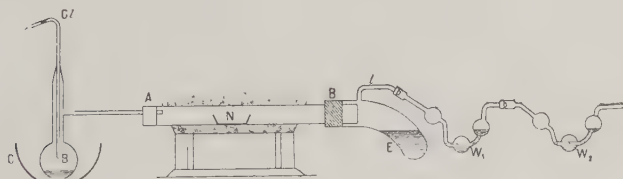


Fig. 2.

laveurs à acide sulfurique et une colonne à anhydride phosphorique, arrive dans un ballon à distiller, de 60cm^3 à 100cm^3 de capacité, à quelques centimètres au-dessus du bichlorure de soufre placé dans le fond du ballon. Ce ballon est en relation avec un tube de verre AB, chauffé

sur une grille, et dans lequel on a placé la nacelle N contenant la substance à attaquer; le tube AB, chauffé sur une longueur d'environ 15^{cm} , s'engage dans une éprouvette coudée E contenant de l'eau, suivie de deux tubes de Will et Waretrapp renfermant le même liquide. Le tube AB dépasse la grille de 10^{cm} du côté des laveurs absorbants, de façon que la plus grande partie des produits volatilisés se dépose dans ce tube.

Marche d'une opération. — Après avoir introduit dans le tube AB la nacelle contenant le mélange des oxydes, on s'assure que le courant gazeux a la même vitesse dans les laveurs qui précèdent et qui suivent le tube AB. On porte le bichlorure de soufre à une température ne dépassant pas 40° - 50° ⁽¹⁾, de façon à éviter un trop grand excès de ce réactif, dont les produits de décomposition par l'eau des absorbants gêneraient dans la suite de l'analyse. On élève d'abord graduellement la température de 150° à 240° . On voit apparaître l'oxychlorure de tungstène TuOCl^4 , en belles aiguilles rouges, puis l'oxychlorure jaune TuO^2Cl^2 , moins volatil. La durée de cette phase est de 45 à 60 minutes. On élève ensuite la température de 240° à 280° en lui donnant une durée voisine de celle de la précédente. Pour achever l'opération, on cesse de chauffer le chlorure de soufre et l'on donne un coup de feu, en chauffant pendant 5 minutes de 280° à 550° - 600° , de façon à chasser les produits volatils qui sont dans la région de la nacelle. On refroidit dans un courant de chlore.

Pendant l'opération, le courant gazeux doit être assez rapide pour qu'il ne se dépose pas de produits gazeux en avant de la nacelle et assez lent pour que ces produits

(1) Il est commode dans cette opération de chauffer le chlorure de soufre au bain d'air en disposant au-dessous du ballon une capsule de porcelaine qui n'en touche pas le fond (1^{cm} à 2^{cm}).

gazeux soient entièrement absorbés. L'opération est des plus faciles à conduire.

On a le poids du résidu de silice après calcination au rouge, dans un courant d'air sec.

Pour doser l'acide tungstique, on fait tomber mécaniquement et par lavage à l'eau la plus grande partie des produits contenus dans le tube, dans une capsule de porcelaine, et l'on achève le lavage avec de l'eau ammoniacale; on ajoute à ces eaux celles des laveurs absorbants.

On concentre au bain-marie; l'hydrate tungstique, d'abord blanc, devient jaune; puis, quand le volume est réduit à 30^{cm}³-50^{cm}³, on ajoute de l'acide nitrique, qui détruit les sels ammoniacaux et oxyde les composés oxygénés inférieurs du soufre. Pendant cette opération, on recouvre la capsule d'un verre de montre, à cause du dégagement gazeux produit, qui entraînerait des pertes par projections. On lave le verre de montre et l'on continue l'opération, d'abord au bain-marie, puis au bain de sable, à une température comprise entre 300° et 350°, jusqu'à cessation de fumées blanches dues à l'acide sulfurique. Le résidu d'acide tungstique doit être jaune; s'il est vert après cette opération, on l'oxyde de nouveau par l'acide nitrique et on l'évapore encore au bain de sable. On le fait tomber sur un double filtre, avec une solution chaude renfermant de l'acide chlorhydrique (au dixième) et du nitrate d'ammoniaque.

S'il reste un peu d'acide tungstique adhérent aux parois de la capsule, on le dissout dans l'eau ammoniacale et l'on évapore celle-ci dans une capsule de porcelaine tarée. On évapore à sec et l'on calcine. Le poids de ce résidu doit être ajouté à celui de la masse principale du précipité, qu'on obtient après calcination au bunsen. On a ainsi des résultats très exacts.

Analyse de l'acide silicotungstique et du silico-

tungstate d'ytterbium. — L'acide silicotungstique a été préparé par le procédé de M. Copaux⁽¹⁾ et purifié par plusieurs cristallisations. Pour avoir une substance de composition bien définie, on l'a calciné avant de l'analyser. Voici les résultats :

	Acide silico- tungstique.	Résidu de SiO ²		SiO ² pour 100		TuO ³ p. 100	
		avant calcination	après calcination	calc. pour SiO ² , ₁₂ TuO ³ .		calc.	obs.
		dans l'air.	dans l'air.		obs.		
1.	0,8510	»	0,0170	2,11	2,00	97,88	»
2.	0,6314	0,0143	0,0127	»	2,01	»	»
3.	0,8334	0,0188	0,0175	»	2,14	97,88	97,57
4.	0,9680	0,0254	0,0209	»	2,16	»	»
5.	0,7570	0,0221	0,0164	»	2,16	»	»

J'ai vérifié que le résidu du silice ne contenait plus d'acide tungstique, soit par le réactif si sensible de M. Defacqz⁽²⁾, en prenant comme indicateurs le phénol et la résorcine, soit en faisant un spectre d'arc comparatif d'acide tungstique et de ce résidu. Les deux méthodes, de sensibilité comparable, ont montré que la silice était complètement débarrassée d'acide tungstique. J'ai vérifié en outre que l'acide tungstique dosé dans l'opération n° 3 ne contenait pas de silice en le soumettant à une nouvelle attaque : il ne laissait pas de résidu.

Comme on le voit, les résultats sont très satisfaisants ; ils confirment la formule donnée par Marignac pour l'acide silicotungstique ; car la moyenne 2,09 de la teneur en silice fournie par ces cinq dosages est très voisine de la teneur calculée 2,11 pour 100 pour SiO²,₁₂TuO³ ; elle est beaucoup plus éloignée des teneurs en silice correspondant aux compositions SiO²,₁₁TuO³ et

(1) A. COPAUX, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1908, p. 101.

(2) DEFACQZ, *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 308.

Si O², 13 Tu O³ qui sont respectivement 2,30 et 1,95 pour 100.

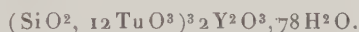
On remarquera enfin que l'exactitude de la méthode ne dépend pas de la quantité de chlorure de soufre utilisée, car l'expérience (5) a été faite en distillant 500^g de chlorure de soufre.

Enfin l'expérience (4) fournit une nouvelle preuve que la silice ne s'attaque pas dans les conditions où est faite l'opération, car elle a duré 12 heures, c'est-à-dire environ huit fois plus de temps que les opérations 1, 2 et 3.

De plus, la comparaison des nombres relatifs à la silice contenus dans les deuxième et troisième colonnes montrent bien la nécessité de calciner dans l'air après l'opération.

J'ai constaté que l'attaque se fait aussi facilement avec l'acide silicotungstique non calciné.

Silicotungstate d'ytterbium. — D'après M. Wyruboff (1), ce sel a la composition



L'eau a été dosée à part. A la fin de l'opération, le chlorure a été chassé par un courant d'air sec froid. On a obtenu :

Substance.	Perte en eau.	Perte en eau pour 100		Résidu Si O ² + chlorure d'ytterbium		Tu O ³ obs.	Tu O ³ pour 100	
		calc.	obs.	obs.	calc.		obs.	calc.
1,3200	0,1716	13,00	13,09	0,1189	0,1199	0,7751	89,84	89,63

Les résultats sont là encore très satisfaisants.

Séparation de la silice et de l'acide tungstique dans un mélange synthétique (2) de ces deux corps. — La

(1) WYRUBOFF, *Bull. Soc. minéral.*, t. XXVIII, 1905, p. 218.

(2) Les mélanges désignés sous le nom de *synthétiques*, dans la partie analytique de ce travail, ont été réalisés de telle façon que leurs constituants soient mêlés aussi intimement que possible.

méthode au chlorure de soufre ayant donné de bons résultats dans le cas difficile où le composé renferme 98 pour 100 d'acide tungstique, il devenait vraisemblable que cette méthode s'appliquerait encore dans les cas plus faciles, où la teneur en acide tungstique est plus faible. Il convenait toutefois de l'établir par l'expérience. C'est ce que j'ai fait en réalisant des mélanges synthétiques de silice et d'acide tungstique.

Or, pour analyser certains minéraux tels que le wolfram ou la hubnérite, on fait une attaque par la soude ou les carbonates alcalins, et parfois l'on insolubilise le mélange de silice et d'acide tungstique en présence d'acide chlorhydrique, comme s'il s'agissait de silice seule.

Pour réaliser des mélanges synthétiques de silice et d'acide tungstique, obtenus dans les mêmes conditions que dans le procédé d'analyse précédent, j'ai attaqué ensemble, par la soude ou les carbonates alcalins ⁽¹⁾, des poids connus de ces oxydes; j'ai ensuite insolubilisé, comme s'il s'agissait de silice seule.

Une seule fois, j'ai obtenu des résultats exacts. Ils sont contenus dans le Tableau suivant :

Si O ² pris.	Tu O ³ pris.	Si O ² + Tu O ³		Si O ² pour 100	
		pris.	observé.	pris.	observé.
0,0312	0,8147	0,8459	0,8329	3,69	3,70

Les autres tentatives nombreuses, faites pour réaliser des mélanges synthétiques par ce procédé, ont échoué :

1° Le mélange insolubilisé a toujours un poids moins élevé, d'au moins 1,5 pour 100, que celui du mélange utilisé.

On peut cependant précipiter la silice et l'acide tungstique dans les liqueurs filtrées, en les additionnant d'acide

(1) Le poids du mélange des carbonates était environ trois fois et demie ou quatre fois celui du mélange des oxydes.

sulfurique et les évaporant faiblement. Une évaporation trop prolongée amène la dissolution de l'acide tungstique précipité dans l'acide sulfurique un peu concentré.

2° L'analyse du mélange des deux précipités donne des nombres trop élevés pour la silice, bien qu'elle soit parfaitement blanche après séparation de l'acide tungstique, et qu'elle n'accuse la présence de l'acide tungstique ni par le procédé de M. Defacqz ni par un examen spectral.

Je donne, parmi beaucoup d'autres, les résultats obtenus avec un de ces mélanges :

TuO ³ pris.	SiO ² pris.	SiO ² +TuO ³ pris.	Poids d'oxyde insolubilisé.			SiO ² pour 100	
			1 ^{er} dépôt.	2 ^e dépôt.	Total.	pris.	obs.
0,1608	0,6466	0,8074	0,7627	0,0412	0,8039	80,08	83,41

Mélange synthétique de silice et d'acide tungstique à partir de silice colloïdale et d'une solution de tungstate d'ammoniaque. — J'ai alors obtenu des résultats satisfaisants par l'emploi d'une solution de silice colloïdale et d'une solution de tungstate d'ammoniaque.

La solution de silice colloïdale a été obtenue par le procédé Grimaux (1), basé sur l'hydrolyse d'une solution de silicate de méthyle, préparé par action du chlorure de silicium SiCl⁴ sur l'alcool méthylique (2). Elle titrait 0^g,597 par 100^{cm}³; la solution de tungstate d'ammoniaque était obtenue par dissolution de l'acide tungstique pur dans l'ammoniaque étendue. On détermine leur titre en évaporant à sec, puis calcinant au rouge, un volume connu de ces solutions.

J'ai mélangé un volume connu d'une solution chlorhydrique de silice colloïdale à un volume connu de la solu-

(1) GRIMAU, *Comptes rendus*, t. XCVIII, 1884, p. 1434.

(2) Je dois cette solution de silice colloïdale à l'obligeance de MM. V. Henri et Cazaubon. Je les en remercie bien vivement.

tion de tungstate d'ammoniaque renfermant du chlorure d'ammonium; en évaporant la solution, on ne tarde pas à voir se déposer la silice et l'acide tungstique: la silice a été précipitée par les sels d'ammoniaque, et l'acide tungstique par l'acide chlorhydrique dans le tungstate d'ammoniaque.

On concentre ce mélange, on détruit l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique par addition d'une petite quantité d'acide nitrique, et l'on évapore à sec au bain-marie.

On obtient ainsi un mélange dont le degré d'intimité est comparable à celui du mélange réalisé dans la méthode précédente, ou dans l'attaque des wolframs par les carbonates alcalins, et insolubilisation.

On fait alors tomber le résidu, aussi complètement que possible, sur une feuille de papier glacé, et l'on traite par l'eau ammoniacale les petites quantités de ce résidu adhérent aux parois de la capsule; on fait passer le tout dans la nacelle de porcelaine qui doit servir à faire la séparation, et l'on évapore lentement à sec. On introduit ensuite dans la nacelle la masse principale du mélange des oxydes qui était sur le papier, on calcine dans un courant d'air sec au rouge, et l'on a ainsi le poids du mélange d'oxydes qui servira à faire la séparation. L'opération est achevée comme il a été dit. Voici les résultats très satisfaisants, obtenus avec trois mélanges différents:

	Si O ² pris.	Tu O ³ pris.	Si O ² + Tu O ³		Si O ² obs.	Si O ² pour 100	
			pris.	obs.		pris.	obs.
1..	0,0888	0,0608	0,1496	0,1451	0,0863	59,36	59,53
2..	0,1194	0,0399	0,1593	0,1574	0,1188	74,95	75,47
3..	0,1194	0,0199	0,1393	0,1377	0,1179	85,71	85,62

Je me suis attaché à résoudre spécialement le problème de la séparation de la silice et de l'acide tungstique, à cause de son intérêt pratique; mais, si l'on remarque que la silice n'est attaquée par le mélange chlorurant de chlore

et de bichlorure de soufre qu'à une température un peu supérieure à 500° , cette méthode paraît être susceptible de généralisation et devoir s'étendre au delà du problème particulier qu'elle a servi à résoudre; il est vraisemblable que seront aisément séparés de la silice, par ce procédé, l'acide vanadique, l'acide molybdique et peut-être les acides colombique et tantalique.

CHAPITRE II.

ANALYSE DU TUNGSTATE DE SOUDE, $\text{TuO}^4\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.

L'analyse de ce sel est conduite comme celle de l'acide silicotungstique, et des mélanges synthétiques de silice et d'acide tungstique. On achève à environ 450° . Voici les résultats de deux analyses faites en attaquant le sel non déshydraté :

	$\text{TuO}^4\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.	NaCl résidu.	Na^2O pour 100		TuO^3 obs.	TuO^3 pour 100	
			obs.	calc.		obs.	calc.
1...	0,7235	0,2573	18,84	18,78	»	»	»
2...	1,0068	0,3593	18,91	»	0,7064	70,30	70,16

Les résidus entièrement solubles dans l'eau ont été identifiés avec du chlorure de sodium, en y dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent; en particulier, le résidu 0,2573 du dosage 1 a donné un poids de chlorure d'argent égal à 0,6280, alors que le poids calculé est 0,6311.

Il importe de remarquer que, quelle que soit la température à laquelle on achève la réaction, il est nécessaire de commencer l'attaque à basse température pour déterminer le départ complet de l'acide tungstique.

Ainsi, dans une attaque commencée à 500° , achevée à 600° et ayant duré 3 heures, on a obtenu :

$\text{TuO}^4\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.	Résidu	
	observé.	calculé.
0,7686	0,2805	0,2726

Le résidu trop fort 0,2805 requis par l'eau a laissé un poids de substance insoluble jaune égal à 0,0043 : c'est de l'acide tungstique.

Cette remarque sur la nécessité de commencer l'attaque des composés du tungstène par le mélange chlorurant à basse température paraît devoir s'appliquer à tous les composés de cet élément.

Cette méthode est rapide et peut être utilisée avantageusement pour l'analyse des tungstates dont les chlorures sont fixes à 500°. Nous allons voir, en particulier, qu'elle s'applique bien aux tungstates naturels tels que le wolfram.

CHAPITRE III.

ANALYSE DES MINÉRAUX RENFERMANT DU TUNGSTÈNE. — WOLFRAMS.

Ce n'est pas la première fois qu'on fait usage du chlorure de soufre pour l'attaque des minéraux. M. Smith ⁽¹⁾ l'avait déjà utilisé pour l'analyse des sulfures et arséniures naturels en chauffant ces composés avec du chlorure de soufre S^2Cl^2 à une température au plus égale à la température d'ébullition 139° de ce réactif; mais on sait, par l'exemple classique de la panabase, que le chlore seul attaque ces composés à basse température.

Jamais, à ma connaissance, on n'avait utilisé le chlorure de soufre pour l'analyse des composés oxygénés naturels.

J'ai d'abord appliqué le procédé au chlorure de soufre au cas le plus intéressant parmi les minéraux du tungstène, celui des wolframs.

Le wolfram pur est, comme on sait, un tungstate double ferreux et manganoux, dans lequel le fer et le manganèse se remplacent isomorphiquement; dans la pratique, le

(1) F.-F. SMITH, *Americ. chem. Society*, t. XX, 1898, p. 288-292.

wolfram est accompagné d'une gangue plus ou moins complexe.

Indiquons brièvement les procédés les plus généralement utilisés pour analyser ces produits.

Parfois on les attaque par l'eau régale : cette attaque est longue, pénible et presque toujours incomplète.

On lui préfère généralement des méthodes par voie sèche.

M. Defacqz ⁽¹⁾ attaque le wolfram par les carbonates alcalins, et insolubilise le mélange de silice et d'acide tungstique, comme s'il s'agissait de silice seule.

M. F. Jean fait l'attaque par un mélange de carbonate de calcium et de chlorure de sodium ; cette méthode n'est rapide que quand on a en vue le seul dosage du tungstène.

Les procédés précédents sont longs et ne permettent pas de doser tous les éléments.

M. Nicolardot ⁽²⁾ a indiqué une méthode intéressante permettant de doser tous les éléments ; il fait l'attaque par la soude à basse température dans un creuset de platine.

Le procédé au chlorure de soufre présente sur les méthodes précédentes l'avantage d'éviter la séparation par voie humide du fer et du manganèse : il est très rapide.

Action du chlore sur le wolfram. — Il convenait d'abord de voir si le chlore seul ne suffisait pas à l'attaque des wolframs. J'ai constaté qu'avec ce réactif l'attaque se produit d'une façon très incomplète.

Quand on chauffe au rouge le wolfram finement pulvérisé dans un courant de chlore, on voit se produire des

⁽¹⁾ DEFACQZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXII, 1901, p. 238.

⁽²⁾ NICOLARDOT, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 859, et t. CXLVII, 1908, p. 676.

paillettes cristallines légères de perchlorure de fer, et les deux oxychlorures de tungstène, facilement reconnaissables.

Voici les résultats de ces expériences :

Poids de wolfram utilisé	0 ^g ,5688
Poids du résidu après 1 ^h d'attaque.....	0,3912
» 2 ^h 30 ^m d'attaque...	0,3778
» 5 ^h » ...	0,3603
» 9 ^h » ...	0,3443

L'examen des produits distillés a montré en outre la présence du manganèse dans ces produits. Le résidu contient en abondance les trois éléments principaux du wolfram, le tungstène, le fer et le manganèse.

Il résulte de l'examen des chiffres du Tableau précédent que l'attaque est faible dans la période qui suit les 3 premières heures; elle est fort incomplète après 9 heures; car, même en admettant que tout le chlorure de manganèse fût resté dans la nacelle, il n'aurait laissé qu'un résidu de 0^g,10 au lieu de 0^g,3443 observé.

Il est donc impossible de fonder sur l'emploi du chlore un mode d'attaque des wolframs.

Action du chlore et du bichlorure de soufre sur le wolfram. — Le mélange de chlore et de bichlorure de soufre convient parfaitement pour l'attaque de ces minéraux. Il est en effet possible de réaliser l'attaque du wolfram par le mélange chlorurant, exactement comme celle de l'acide silicotungstique, c'est-à-dire entre 150° et 280°; dans ces conditions, tout le manganèse ⁽¹⁾ reste à l'état de chlorure dans la nacelle; le fer et le tungstène sont entièrement transformés en chlorure et oxychlorures volatils.

⁽¹⁾ En effectuant l'attaque comme je l'ai indiqué de 150° à 280°, je n'ai jamais pu révéler la présence du manganèse dans les produits distillés par le réactif si sensible que constitue le mélange d'acide nitrique et d'oxyde puce de plomb.

L'appareil est le même que celui qui a été utilisé au Chapitre précédent; quand la température atteint 150° , on voit après 10 minutes émerger de la nacelle des pointements cristallins gris d'acier, dus au perchlorure de fer; celui-ci se dépose ensuite dans les parties froides du tube, puis on voit apparaître d'abord l'oxychlorure $TuOCl^4$ plus volatil, et l'oxychlorure moins volatil TuO^2Cl^2 ; la matière contenue dans la nacelle passe peu à peu du rouge foncé au blanc rose ou au jaune orangé. La durée de l'attaque est, comme dans le cas de l'acide silicotungstique, de 1 heure et demie, et l'on termine, comme pour l'analyse de ce composé, en donnant à la fin un coup de feu de 5 minutes de 280° à 550° .

Comme le mélange des produits volatilisés est très volumineux avec un tube de $1^{cm},5$ de diamètre intérieur, il convient de ne pas utiliser une quantité de minerai supérieure à 1^g pour éviter que le tube ne s'obstrue.

Lorsque l'attaque du mélange chlorurant est faite au rouge, elle est beaucoup plus rapide; elle est achevée après 15 à 20 minutes. On voit apparaître dans le tube des vapeurs rouge foncé dues au perchlorure de fer et aux deux oxychlorures de tungstène, qui se déposent dans les parties froides; mais on n'évite pas, dans ces conditions, la volatilisation d'une petite quantité de chlorure de manganèse; de là la nécessité d'opérer à plus basse température.

Analyse d'un wolfram pur. — Pour doser le manganèse dans un wolfram pur, il suffit en principe de peser la nacelle après l'opération pour avoir le poids de manganèse à l'état de chlorure; en réalité, si peu que paraissent les échantillons de wolfram étudiés, ils contenaient toujours une faible quantité de gangue; pour cette raison, on reprend le résidu pesé par l'eau, ou par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique si l'on craint que tout le manganèse n'ait pas été chloruré, on rassemble le résidu de silice à

une douce chaleur, et on le pèse après filtration. On a très exactement le poids de chlorure de manganèse par différence; comme contrôle, on peut doser le manganèse dans la liqueur filtrée.

Quant aux produits distillés, on les traite comme dans l'analyse de l'acide silicotungstique; on remarquera toutefois que, pour achever le lavage du tube, il convient, pour dissoudre complètement le fer et le tungstène, d'alterner les lavages à l'eau ammoniacale faible, avec des lavages à l'acide chlorhydrique étendu.

Quand on a évaporé à sec au bain de sable, jusqu'à cessation de fumées blanches, on sépare le fer du tungstène en reprenant par une eau chlorhydrique au dixième, dissolvant du nitrate d'ammoniaque, et laissant en digestion au bain-marie; on lave ainsi quatre fois par décantation, en utilisant le minimum de liquide, et l'on achève le dosage de l'acide tungstique comme précédemment. Le fer ⁽¹⁾ est dosé dans la liqueur, en le précipitant par l'ammoniaque. J'ai analysé ainsi des wolframs purs, de provenance bretonne (Montbelleux).

A titre de comparaison, j'ai analysé ce minerai par le procédé de M. Defacqz; j'ai obtenu ainsi d'excellents résultats. L'accord est aussi satisfaisant que possible, comme le montre le Tableau suivant :

(¹) J'ai essayé de séparer l'acide tungstique du sesquioxyde de fer en traitant à une douce chaleur les eaux acides renfermant ces deux composés par le tiers de leur volume d'ammoniaque à 22° B. J'ai constaté dans une expérience particulière que le sesquioxyde de fer avait retenu 58 pour 100 de son poids d'acide tungstique.

	Attaque par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre.			Attaque par le mélange des carbonates alcalins.	
	I.	II.	III.	IV.	V.
Minerai.....	0,6333	0,7042	0,6544	0,9293	1,1955
SiO ²	0,0020	0,0028	0,0010	0,7064	0,9178
TuO ³	0,4810	0,5594	0,4987		
Fe ² O ³	0,0923	0,1083	0,0936	0,1449	} dosé au per- manganate
MnO.....	0,0649	0,0796	0,0688	0,0989	
SiO ² pour 100....	0,32	0,38	0,15	} 76,02	76,97
TuO ³ »	75,95	75,58	76,21		
FeO »	13,11	13,17	12,87	14,03	13,59
MnO »	10,25	10,75	10,52	10,64	10,50
Total pour 100..	99,63	99,88	99,75	100,69	100,86

Dans le procédé d'attaque par les carbonates, la faible quantité de silice n'a pas été séparée de l'acide tungstique. L'accord est, dans l'ensemble, très satisfaisant.

Seuls, les nombres obtenus pour le fer diffèrent un peu; les nombres faibles observés pour cet élément, par l'attaque au chlorure de soufre, tiennent à ce que le résidu contenant le tungstène et le fer a été maintenu, au bain de sable, longtemps après la disparition des fumées blanches; si l'on ne cesse de chauffer à ce moment-là, comme je l'ai constaté depuis, le tungstène retient toujours un peu de fer : il en résulte des nombres un peu faibles pour ce dernier élément.

Le nombre 14,03 observé pour le fer dans le dosage IV est un peu élevé, parce que le fer n'a été précipité qu'une fois par l'acétate de soude.

On remarquera en outre que, dans les analyses par les carbonates, le total dépasse notablement 100; ce résultat s'explique soit par l'attaque de la porcelaine, soit par l'emploi de réactifs fixes (carbonates alcalins et acétate de soude).

2° *Attaque d'un wolfram renfermant du quartz.* — J'ai fait ensuite l'analyse d'un wolfram portugais (Périlhao) renfermant une quantité de quartz beaucoup plus élevée que le précédent.

Là encore, j'ai employé concurremment le procédé au chlorure de soufre et le procédé de M. Defacqz.

Lorsque la quantité de quartz était un peu importante, je n'ai pas réussi à insolubiliser en une seule fois le mélange de silice et d'acide tungstique. J'ai alors précipité le mélange des deux oxydes restant en dissolution dans les liqueurs de filtration, en traitant celles-ci par l'acide sulfurique, comme il a été dit au Chapitre I (Essais de mélanges synthétiques, de silice et d'acide tungstique par attaque par les carbonates alcalins).

Par le procédé au chlorure de soufre, on sépare le quartz du manganèse, comme cela a été indiqué pour l'analyse d'un wolfram pur. Le quartz ainsi obtenu a presque toujours une teinte rougeâtre, due à une trace de fer; en le traitant par l'acide fluorhydrique, on constate qu'il s'identifie avec de la silice. On peut le rendre blanc en lui faisant subir un nouveau traitement par le mélange chlorurant.

	Attaque par le mélange de chlore et de bichlorure de soufre.		Attaque par le mélange des carbonates alcalins.
	I.	II.	III.
Mineral.....	0,8180	0,7379	1,2463
SiO ₂	0,0207	0,0199	0,0430
TuO ₃	0,5993	0,5421	0,9080
Fe ² O ₃	0,1504	0,1386	} dosé au per- manganate
MnO.....	0,0583	0,0515	
SiO ₂ pour 100...	2,53	2,69	3,45
TuO ₃ » ...	73,26	73,46	72,86
FeO » ...	16,55	16,90	16,73
MnO » ...	7,16	6,97	7,06
Total » ...	99,50	100,02	100,10

Les résultats des deux méthodes sont très concordants. Le nombre 3,45 trouvé pour la silice, dans le procédé d'attaque par les carbonates, est plus élevé que ceux que donne le dosage par le chlorure de soufre; j'en ai exposé plus haut les raisons; j'ai vérifié, comme il a été dit, que cette silice ne contenait pas d'acide tungstique.

Analyse d'un échantillon de wolfram moyen. — J'ai enfin appliqué le procédé d'attaque par le chlorure de soufre à l'analyse d'un minerai moyen ayant la même origine que le wolfram pur (Montbelleux) analysé précédemment.

Cet échantillon était constitué par du wolfram pur accompagné d'une gangue importante, dans laquelle il a été facile de reconnaître à la loupe la présence de cassitérite, de quartz, de pyrite et de mispickel.

L'examen spectral de cet échantillon y a révélé la présence du tungstène, du fer, du manganèse, du silicium, de l'étain et de l'arsenic en quantités appréciables, et de bismuth, de nickel et de cobalt, à l'état de traces non dosables.

Le soufre et l'arsenic sont déterminés à part.

Le premier est dosé directement en traitant le minerai par l'eau régale.

Le second est dosé en grillant le minerai dans un courant d'air sec, et précipitant à l'état de sulfure l'acide arsénieux déposé dans le tube ou retenu par une solution étendue de soude disposée à la suite du tube servant à l'opération. Les résultats de l'analyse, pour les éléments autres que le soufre et l'arsenic, sont les mêmes, qu'on traite directement le minerai ou le minerai oxydé; car, dans le premier cas, l'arsenic est entièrement éliminé à l'état de chlorure d'arsenic, pendant la concentration des eaux acides contenant les produits distillés.

De plus, la cassitérite n'est pratiquement pas attaquée par le mélange chlorurant entre 150° et 280° (1).

L'étain reste donc dans le résidu fixe à côté du chlorure de manganèse et du quartz.

Après séparation du manganèse, le mélange pesé de cassitérite et de quartz a été traité par l'hydrogène au rouge; l'étain provenant de la réduction a été dissous dans l'acide chlorhydrique faible, et le quartz a été pesé après filtration.

La cassitérite est ainsi obtenue très exactement par différence. Sa teneur a été contrôlée en précipitant l'étain à l'état de sulfure dans la liqueur filtrée, l'oxydant par l'acide nitrique, et le pesant finalement à l'état d'acide stannique SnO_2 .

Voici le résultat de deux analyses :

	I. Minerai non grillé.	II. Minerai préalablement grillé.
Minerai	0,6286	0,8198
SnO_2 pour 100	2,55	2,61
SiO_2 »	4,18	4,29
TuO_3 »	62,08	62,55
FeO »	10,82	10,84
MnO »	9,07	8,66
Fe »	5,91	6,04
S »	3,15	3,15
As »	2,24	2,24
Bi »	traces	traces
Ni »	»	»
Co »	»	»
Total pour 100	100,00	100,38

(1) J'ai observé ce fait : 1° en examinant les produits distillés dans l'attaque d'un échantillon de cassitérite pulvérisée; 2° en examinant les produits distillés dans l'attaque du wolfram lui-même; dans ce cas, j'ai constaté que l'étain et le bismuth se trouvaient en quantités comparables (examen spectral); or nous avons vu que le bismuth n'existe dans le minerai qu'à l'état de trace spectroscopique.

Le poids de fer à l'état d'oxyde ferreux FeO a été estimé d'après la teneur en acide tungstique de ce minerai, par la connaissance de la quantité d'oxyde ferreux trouvée précédemment dans le dosage du wolfram Montbelleux pur.

Le fer combiné à l'arsenic et au soufre a été déterminé par différence, le fer total étant dosé directement. On peut, par le procédé au chlorure de soufre, analyser d'une façon très rapide un minerai aussi complexe que celui du type précédent.

CHAPITRE IV.

ANALYSE DE LA SCHEELITE.

La scheelite pure est du tungstate de calcium TuO_3, CaO ; elle est presque toujours accompagnée de quartz et contient parfois du fer et du manganèse.

La scheelite que j'ai analysée, de Cagliari en Sicile ⁽¹⁾, était de la scheelite à peu près pure; elle ne contenait ni fer ni manganèse : elle renfermait seulement un peu de quartz. Je n'ai observé qu'une attaque très incomplète de ce minerai en opérant dans les mêmes limites de température que pour le wolfram. Voici les résultats d'une expérience faite dans ces conditions :

				Ca O	Ca O	Proportion
	Résidu		Chlorure	pour 100	pour 100	pour 100
	total	Scheelite	de	transformée	totale	de minerai
	après	inattaquée.	calcium	en	déduite	transformé.
Scheelite.	l'attaque.		obtenu.	chlorure.	des dosages	
0,8075	0,5584	0,3893	0,1485	6,62	19,24	34,40

La transformation n'a donc porté que sur le tiers du mineral.

(¹) Je remercie M. Matou, assistant au Muséum d'Histoire naturelle, qui a mis cet échantillon à ma disposition.

Pour que la transformation soit totale, il faut élever graduellement la température jusqu'à la fusion du chlorure de calcium. C'est là un fait général pour les sels alcalino-terreux; leur chloruration n'est complète par le chlorure de soufre qu'en l'achevant au voisinage de la température de fusion du chlorure.

Il en résulte que cette méthode sera impuissante à faire connaître la teneur en quartz du minerai; car le quartz sera partiellement attaqué dans les conditions précédentes, en même temps que la silice du tube. On remplace alors les tubes de verre par des tubes de silice non transparente, qui sont moins attaqués que le verre, et n'introduisent d'autre impureté que la silice.

La petite quantité de silice que contient le résidu, provenant des produits distillés, est déterminée très rapidement par le procédé qui a été indiqué au Chapitre I.

Si la scheelite contenait du fer et du manganèse, il conviendrait de rechercher le manganèse dans les produits distillés et dans le résidu de la nacelle.

L'attaque peut se faire en 2 heures et demie. Cette méthode est beaucoup plus rapide que celle qu'on emploie généralement, et qui consiste à attaquer le minerai par l'acide nitrique. Par ce procédé, l'attaque, qui exige de 10 à 12 heures, doit être suivie d'une longue insolubilisation à 100° : elle est toujours incomplète et doit être renouvelée. Elle présente sur le procédé au chlorure de soufre l'avantage de permettre le dosage du quartz. Je l'ai appliquée au cas actuel pour contrôler les résultats du procédé au chlorure de soufre. Voici ces résultats :

	Attaque par le mélange de chlore et bichlorure de soufre.				Attaque par l'acide nitrique.	Tungstate de chaux pur Tu O ³ , Ca O.
	I.	II.	III.			
Scheelite.....	0,6690	0,6584	0,6718	Scheelite...	1,2358	
Tu O ³	0,5248	0,5150	»	Tu O ³	0,9498	
Ca Cl ²	0,2552	0,2547	0,2571	Ca O.....	0,2381	
Quartz non attaqué....	0,0049	0,0042	0,0047	Si O ²	0,0310	
Tu O ³ p. 100..	78,45	78,22	.	Tu O ³ p. 100..	77,99	80,55
Ca O p. 100..	19,24	19,29	19,30	Ca O p. 100..	19,27	19,45
Si O ² pour 100 (résidu non attaqué)...	0,73	0,63	0,70	Si O ² p. 100..	2,51	
Total p. 100..	98,42	98,14			99,77	100,00

On voit que les résultats obtenus par les deux procédés pour l'acide tungstique et la chaux sont très concordants; on voit en outre que la scheelite analysée était formée presque entièrement de tungstate de chaux pur.

QUATRIÈME PARTIE.

Séparation quantitative du thorium et du cérium.

Séparation quantitative du cérium, du thorium
et du glucinium.

CHAPITRE I.

HISTORIQUE.

La thorine accompagne toujours les terres rares, dans les minéraux utilisés pour leur extraction; les propriétés du thorium étant plus voisines de celles du groupe cérique que celles du groupe yttrique, le thorium précipite en

même temps que le cérium dans les traitements de ces minéraux.

Le cérium accompagne également le thorium dans les produits commerciaux (bains ou cendres) utilisés pour la fabrication des mélanges éclairants. De là un intérêt spécial, qui s'attache à la séparation de ces deux éléments.

Les méthodes proposées pour la séparation du thorium et du cérium sont nombreuses : peu d'entre elles sont satisfaisantes; indiquons-les rapidement.

On précipite rarement le cérium soit à l'état d'oxyde cérique en l'oxydant en milieu alcalin ⁽¹⁾, soit par un réactif approprié comme le sulfite de soude ⁽²⁾; ou la précipitation est incomplète, ou le cérium entraîne avec lui du thorium.

Certaines méthodes mettent à profit la propriété de la thorine d'être une base beaucoup plus faible que l'oxyde céreux; le réactif peut être l'hyposulfite de soude ⁽³⁾, l'aniline ⁽⁴⁾, le carbonate de plomb ⁽⁵⁾, ou l'azothydrate de potassium ⁽⁶⁾. Ces méthodes sont généralement imparfaites.

MM. Wyrouboff et Verneuil ⁽⁷⁾ ont montré en particulier que l'emploi de l'azothydrate de potassium donne lieu à un entraînement du cérium par le thorium : il est impossible, par ce procédé, de trouver du cérium dans un mélange à 1 pour 100 de cérium.

⁽¹⁾ R.-J. MEYER et A. SCHWERTZER, *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, t. LIV, 1907, p. 104-120. — Richard BOEHM, *Zeitsch. f. angew. Chem.*, t. XVI, 1903, p. 1132.

⁽²⁾ CHAVASTELON, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 781. — Hermann GROSMANN, *Zeits. anorg. Chem.*, t. XLIV, 1905, p. 229-236.

⁽³⁾ CHYDENIUS, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. I, 1864, p. 130. — E. HINTZ et H. WEBER, *Zeit. anal. Chem.*, t. XXXVI, 1897, p. 676-685.

⁽⁴⁾ A. KOLB, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXVI, 1903, p. 59.

⁽⁵⁾ W.-B. GILES, *Chem. News*, t. XCII, 1905.

⁽⁶⁾ L.-M. DENNIS, *Journ. of amer. Soc.*, t. XVIII, p. 947.

⁽⁷⁾ WYROUBOFF et VERNEUIL, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1898, p. 340.

On a proposé pour le thorium, considéré comme appartenant à une autre série que celle des terres rares, un certain nombre de méthodes de séparation, basées sur les caractères distinctifs du thorium et du cérium. Quelquefois on utilise certains liquides organiques. M. F.-J. Metzger ⁽¹⁾ propose de précipiter le thorium par l'acide fumarique; ce réactif est rare, et il y a entraînement du cérium par le thorium; il faut faire deux opérations; de même M. Neish ⁽²⁾ indique l'acide métanitrobenzoïque pour précipiter la tholine : là encore, il faut faire deux opérations.

Mais le meilleur procédé de séparation du thorium et du cérium est celui qu'ont donné MM. Wyruboff et A. Verneuil ⁽³⁾; il consiste à précipiter le thorium, par l'eau oxygénée, à l'état de nitrate de peroxyde dans la solution neutre des nitrates. En faisant deux précipitations, ces savants obtiennent des résultats très satisfaisants.

J'ai pensé qu'on pouvait fonder sur la différence de volatilité du chlorure de thorium ThCl_4 et du chlorure céreux CeCl_3 un procédé de séparation quantitatif du thorium et du cérium; c'est ce que j'ai pu constater en faisant agir sur le mélange de leurs oxydes le mélange chlorurant de chlore et de bichlorure de soufre. La séparation présente l'avantage de se faire en une seule opération.

CHAPITRE II.

SÉPARATION DU THORIUM ET DU CÉRIUM PAR LE MÉLANGE DE CHLORE ET DE BICHLORURE DE SOUFRE.

J'ai d'abord étudié et comparé les vitesses de volatilisation des deux chlorures dans un courant de chlore

(1) Floyd-J. METZGER, *Journ. of amer. Soc.*, t. XXIV, 1902, p. 901.

(2) Arthur-C. NEISH, *Journ. amer. chem. Soc.*, t. XXVI, 1903, p. 780.

(3) *Loc. cit.*

entraînant du bichlorure de soufre. Dans ces expériences, le courant gazeux avait une vitesse moyenne de 160 bulles par minute.

Chlorure de cérium. — Voici les résultats obtenus avec le chlorure cérique CeCl_3 dans quatre essais faits à des températures différentes :

	Tempé- ratures.	CeCl_3 utilisé.	Durée de l'expérience.	Perte de poids.	Perte de poids pour 100 par heure.
	^o		^h ^m		
1.....	650	0,2240	3.00	0,0001	0,00
2.....	780	0,8658	6.40	0,0031	0,054
3.....	800	0,8681	4.10	0,0023	0,06
4.....	830	0,8735	7	0,0055	0,09

On peut donc considérer que, jusqu'à la température de 700°, le chlorure de cérium est fixe dans un courant du mélange chlorurant. L'expérience 4 a été faite dans un tube de porcelaine et l'examen spectral du distillat y a révélé la présence du cérium. Mais on voit que, même pour des températures supérieures à 800°, la volatilisation du chlorure de cérium est extrêmement faible.

Chlorure de thorium. — J'ai étudié de la même manière la volatilisation du chlorure de thorium dans un courant gazeux ayant une vitesse voisine de la précédente.

Voici les résultats d'observations faites à trois températures différentes :

	Tempé- rature.	ThCl_4 utilisé.	Durée de l'expérience.	Perte de poids.	Perte de poids pour 100.	Perte de poids pour 100 par heure.
	^o		^h ^m			
1...	580	1,3470	2.40	0,0599	4,44	1,66
2...	680	0,8796	1.20	0,1264	14,37	10,8
3...	785	0,9719	1.40	0,9688	99,68	59,8

Ainsi, déjà au-dessous de 600°, le chlorure de thorium est volatil dans le courant gazeux ; à 680°, la vitesse de

volatilisation du chlorure cérique est nulle, celle du chlorure de thorium est notable, puisque après 1 heure près de 9^{ds} de chlorure de thorium ont perdu 11 pour 100 de leur poids; en opérant sur un poids plus faible, il est évident que la proportion de chlorure volatilisé dans le même temps eût été plus considérable.

On peut fonder, comme nous allons le voir, sur cette différence de volatilité des deux chlorures à la température de 700°, une méthode de séparation quantitative du thorium et du cérium.

Appareil. — Si l'on se propose seulement de doser le cérium dans un mélange de thorium et de cérium, l'expérience peut être faite dans un simple tube de verre d'Iéna. Si l'on a en vue le dosage simultané du thorium et du cérium, il est nécessaire de disposer des laveurs absorbants à la suite du tube où l'on chauffe le mélange des oxydes. On emploie alors l'appareil qui a été décrit pour l'analyse des composés du tungstène; mais le tube de verre y est remplacé par un tube en silice non transparente. Cette substance est beaucoup moins attaquée que le verre par le mélange chlorurant et n'introduit d'autre impureté que la silice dans les produits distillés; pour les mêmes raisons, on doit proscrire l'emploi de nacelles de porcelaine ⁽¹⁾.

On fait alors usage de nacelles en quartz fondu, même quand on ne dose pas le thorium; car les chlorures fixes provenant de l'attaque de la porcelaine accompagnent le chlorure de cérium à la fin de l'opération; on obtient des nombres trop élevés pour le cérium dans des mélanges pauvres en cérium.

Avec un mélange chlorurant obtenu comme dans les opérations analytiques faites avec le tungstène, la quantité de silice introduite à côté de la thorine est toujours

(1) Dans une expérience particulière, une nacelle de porcelaine de petite dimension a subi une perte de poids de 05,066.

faible ⁽¹⁾, et l'on s'en débarrasse aisément par un traitement à l'acide fluorhydrique.

Le tube de silice qui a servi à ces opérations avait une longueur d'environ 70^{cm}, et un diamètre intérieur de 1^{cm},5; la nacelle de quartz avait une longueur d'environ 6^{cm}; le tube est chauffé sur une longueur de 25^{cm} et dépasse la grille d'environ 30^{cm} du côté des tubes absorbants : de cette façon, la plus grande partie du chlorure de thorium se dépose dans cette région. Au début de son usage, ce tube était perméable aux gaz, et l'air extérieur, pénétrant à l'intérieur du tube, transformait à haute température le chlorure fixe resté dans la nacelle en oxyde ou en oxychlorure. Il est devenu parfaitement étanche après quatre ou cinq opérations, et m'a permis d'effectuer un grand nombre de séparations ⁽²⁾.

Mélanges synthétiques de thorium et de cérium. —

Les mélanges synthétiques d'oxyde de thorium et d'oxyde de cérium utilisés dans les préparations étaient obtenus en précipitant par l'ammoniaque une solution des chlorures.

Lorsque les quantités de thorium et de cérium employées étaient déterminées par pesée des chlorures, le cérium était évalué après séparation par pesée du résidu de la nacelle.

Lorsque les quantités de ces éléments utilisées étaient séparément déterminées par précipitation à l'état d'oxydes

⁽¹⁾ Dans les séparations les plus longues, conduites comme il vient d'être dit, la perte de poids éprouvée par la nacelle est de l'ordre de 1^{mg}; en outre, dans une opération particulière faite à blanc avec le tube de silice et une nacelle de quartz, cette nacelle ayant éprouvé une perte de 0^g,0016, l'ammoniaque a donné dans les eaux des tubes absorbants un précipité de silice égal à 0^g,0047; cette expérience a eu une durée égale à celle des plus longues opérations de séparation.

⁽²⁾ En chauffant dans le but de le fondre, à environ 900°, un poids de chlorure d'ytterbium riche en lutécium égal à 0^g,5816, j'ai constaté, en utilisant ce tube neuf en silice, une transformation du chlorure en oxyde, qui a porté sur les $\frac{2}{3}$ environ du poids du chlorure; pourtant, l'opération était faite dans un courant de chlore entraînant des vapeurs de bichlorure de soufre; comme me l'a fait observer M. Haller, les pores du tube se sont fermés à l'usage, par suite de la formation de silicate de thorium.

par l'ammoniaque, on dosait finalement le cérium en le précipitant par le même réactif dans la solution du résidu de chlorure.

Il est bon, dans les précipitations par l'ammoniaque, de transformer les chlorures en nitrates pour éviter l'entraînement d'une petite quantité de chlore par les oxydes.

Dosage du cérium dans un mélange de thorium et de cérium. — J'ai d'abord effectué la détermination du cérium seul, dans une série de mélanges en toutes proportions de thorium et de cérium. Indiquons rapidement la marche d'une opération.

Le mélange des oxydes calcinés au chalumeau est pesé pour contrôler les prises faites en thorium et en cérium. Il est finement pulvérisé, et l'on en pèse un poids connu dans la nacelle de quartz (il est bon de peser celle-ci avant et après chaque opération pour suivre sa perte de poids). Une autre partie pesée de ce mélange est alors calcinée au chalumeau, afin de déterminer la perte au feu correspondant à la petite quantité d'humidité ou de gaz condensés pendant la pulvérisation à l'air. La perte de poids, faible en général, permettra de faire la correction correspondante sur la prise soumise à la séparation.

On chauffe alors dans le mélange chlorurant ⁽¹⁾ pendant 30 minutes à une température voisine de 390° et 400°, pendant 30 minutes à une température voisine de 570°.

Puis on élève la température à 650°-700°, jusqu'à poids constant; il résulte d'un grand nombre d'expériences que ce résultat est atteint lorsqu'on a maintenu cette dernière température pendant 2 ou 3 heures au plus, avec un courant gazeux ayant une vitesse moyenne de 180 bulles par minute.

Voici la marche de deux expériences correspondant à deux mélanges de teneurs très différentes en cérium :

(¹) Dans les opérations où l'on dose seulement le cérium, la quantité de chlorure de soufre distillée peut être quelconque.

	Ce O ² .	Th O ² .	Ce O ²		Th O ²		Durée de chauffe à 700°.	Résidu de la nacelle.
			+Th O ² .	p. 100.	p. 100.	p. 100.		
1...	0,0059	0,5719	0,5778	1,02	98,98		1 ^h	0,0180
							2	0,0100
							3	0,0080
							4	0,0077
2...	0,1582	0,1111	0,2693	58,74	41,26		1	0,2260
							2	0,2240
							3	0,2241
							4	0,2239

La marche de l'expérience avec le mélange 1 montre que la séparation était achevée, après avoir maintenu la température à 700° pendant 3 heures. On doit en effet considérer l'expérience comme terminée, lorsque dans 1 heure la variation de poids est de 0^e,0003 à 0^e,0004, à cause de la faible attaque de la nacelle; dans le mélange 2, on voit que la séparation était achevée après 2 heures de chauffe à 700°; cette opération a été moins longue, parce que la quantité de chlorure de thorium à volatiliser était plus faible que dans la première.

Dans tous les cas, pour avoir le poids du résidu de chlorure de cérium, il faut, après chaque opération, refaire la tare de la nacelle lavée et séchée, à cause de l'attaque qu'elle subit; les deux pesées qui donnent le poids du chlorure de cérium, surtout pour les mélanges à faible teneur en cérium, sont faites à 10 minutes d'intervalle.

L'expérience a montré que les nombres obtenus en opérant même à 800° ne diffèrent pas de ceux qu'on obtient à 700°. L'examen spectral du résidu de cérium a montré qu'il est pratiquement exempt de thorium.

Le même examen du chlorure de thorium distillé dans une opération faite à 780° a fait voir que ce thorium ne contient pratiquement pas de cérium. Voici un Tableau relatant les résultats de 21 expériences :

Poids du mélange d'oxydes expérimenté.			CeO ²		CeO ² pour 100		CeO ² pour 100	
1...	ThO ² pris. Déterminé d'après le poids de ThCl ⁴ dissous.	CeO ² pris. Déterminé d'après le poids de CeCl ³ dissous.	ThO ² + CeO ² pris.	CeCl ³ observé.	observé. Déterminé d'après le poids de CeCl ³ obtenu à la fin de l'opération.	observé. Calculé d'après le poids de CeCl ³ obtenu.	pris. Déterminé d'après le poids de CeCl ³ dissous.	observé. Déterminé d'après le poids de CeCl ³ dissous.
1...	0,6100	0,0063	0,6163	0,0100	0,0069	1,12	1,02	1,09
2...	0,5719	0,0059	0,5778	0,0082	0,0057	0,99	1,02	»
3...	0,6079	0,0063	0,6142	0,0088	0,0061	1,00	1,02	»
4...	0,3125	0,0059	0,3184	0,0093	0,0066	2,07	1,87	1,97
5...	0,3050	0,0058	0,3108	0,0113	0,0078	2,50	1,87	1,99
6...	0,5342	0,0222	0,5564	0,0304	0,0212	3,81	3,99	»
7...	0,2678	0,0308	0,3186	0,0736	0,0513	16,12	15,96	16,12
8...	0,1325	0,0372	0,1697	0,0531	0,0370	21,81	21,92	»
9...	0,2842	0,1078	0,3920	0,1511	0,1054	26,90	27,51	»
10...	0,1678	0,1078	0,2756	0,1539	0,1074	38,96	39,12	»
11...	0,1179	0,1012	0,2191	0,1440	0,1005	45,87	46,22	46,37
12...	0,1124	0,1078	0,2202	0,1517	0,1058	48,05	48,63	48,63
13...	0,1120	0,1062	0,2182	0,1493	0,1042	47,75	48,69	»
14...	0,1153	0,1474	0,2627	0,2101	0,1466	55,80	56,13	»
15...	0,1116	0,1588	0,2704	0,2249	0,1569	58,03	58,74	»
16...	0,1206	0,2071	0,3277	0,2926	0,2042	62,30	63,22	62,80
17...	0,0928	0,2111	0,3039	0,3005	0,2096	68,97	69,47	»
18...	0,0831	0,1956	0,2787	0,2786	0,1943	69,71	70,18	»
19...	0,1223	0,3202	0,4445	0,4571	0,3190	71,76	72,05	»
20...	0,1224	0,3155	0,4379	0,4500	0,3140	71,70	72,05	71,94
21...	0,0641	0,1978	0,2619	0,2812	0,1962	74,86	75,52	»

Le Tableau précédent montre que le cérium est déterminé en une seule opération, avec une exactitude très satisfaisante, dans des mélanges en toutes proportions de thorium et de cérium ; dans l'ensemble, l'écart obtenu est plus petit que 1 pour 100 de la valeur prise pour le cérium.

Cette méthode me paraît particulièrement recommandable pour les mélanges pauvres en cérium, pour lesquels la plupart des méthodes de séparation (sauf celle de MM. Wyruboff et Verneuil) sont en défaut.

Dans le but d'éprouver la valeur de la méthode pour des mélanges à faible teneur en cérium, je l'ai appliquée à quatre mélanges de teneurs comprises entre 1 et 2 pour 100 ; ils ont été faits avec les mêmes liqueurs titrées de thorium et de cérium ; j'ai vérifié en outre que la thorine utilisée ne laissait pas de résidu, quand on la chauffait, dans le mélange chlorurant, à la température à laquelle la séparation a été effectuée ; car, si le thorium contient seulement $\frac{1}{500}$ d'un élément dont le chlorure est fixe à cette température, la teneur du cérium se trouvera augmentée de ce chef de 20 pour 100 de sa valeur dans un mélange de thorium et de cérium à 1 pour 100 de cérium. Voici les résultats de ces expériences :

Poids du mélange d'oxydes expérimenté.				CeO ² p. 100		CeO ² p. 100	
Th O ² pris, évalué d'après le poids de Th Cl ⁴ dissous.	Ce O ² pris, évalué d'après le poids de Ce Cl ³ dissous.	Th O ² + Ce O ² pris.	Ce Cl ³ observé.	pris, calculé d'après le poids de Ce Cl ³ dissous.	observé, calculé d'après le poids de Ce Cl ³ obtenu.	pris, évalué en préci- pitant le Ce dans la solution initiale par NH ³ .	observé, évalué en pré- cipitant le Ce par NH ³ dans le Ce Cl ³ obtenu.
1. 0,5543	0,0059	0,5502	0,0080	1,08	1,02	1,08	1,04
2. 0,4326	0,0059	0,4385	0,0088	1,36	1,43	1,36	1,37
3. 0,3692	0,0060	0,3752	0,0081	1,59	1,49	1,59	1,62
4. 0,4292	0,0079	0,4371	0,0111	1,82	1,78	1,82	»

On voit que l'écart maximum est de 5 pour 100 de la valeur du cérium, c'est-à-dire de l'ordre des erreurs de pesée ; car c'est l'erreur commise sur 1^{er}, masse moyenne du chlorure résiduel déterminé à un demi-milligramme.

Les opérations précédentes ont été faites en chauffant pendant 6 heures entre 760° et 780° ; on a ainsi une nouvelle preuve de la non-volatilité du chlorure de cérium dans ces conditions.

Détermination du thorium et du cérium dans un mélange synthétique de ces deux éléments. — Pour doser le thorium et le cérium dans un mélange de ces deux éléments, on emploie l'appareil qui a été décrit ; l'opération est conduite comme pour l'analyse des composés du tungstène ; en particulier, le bichlorure de soufre est chauffé entre 40° et 50°, pour les raisons déjà indiquées, et aussi pour rendre minima l'attaque de la nacelle et du tube de silice ; à ce point de vue, il semblerait même qu'on doive achever la distillation dans le chlore seul, quand on juge que les oxydes sont transformés en chlorures ; cela n'est pas possible, parce que le chlore n'est pas suffisamment sec, pour que, à la température élevée à laquelle on opère, on puisse éviter la formation d'oxychlorure.

Le courant gazeux doit être plus lent que dans les opérations où l'on dose seulement le cérium, afin d'arrêter entièrement le chlorure de thorium ; il est seulement de 50 à 60 bulles par minute ; pour cette raison, la durée de l'opération est plus longue : il faut maintenir pendant environ 4 heures la température à 730° ou 750° pour avoir une séparation complète ; le cérium est dosé comme d'habitude.

Pour doser le thorium, on lave le tube en silice à l'eau froide, et l'on joint à la solution ainsi obtenue le liquide très acide des laveurs ; on le chauffe pour rassembler le

soufre, on filtre, et l'on ajoute un peu d'acide nitrique au liquide filtré qu'on porte à l'ébullition. La thorine est précipitée dans cette liqueur par l'ammoniaque.

La thorine calcinée et pesée est ensuite pulvérisée et traitée par l'acide fluorhydrique (avec quelques gouttes d'acide sulfurique), pour la débarrasser de la faible quantité de silice qu'elle contient; on la pèse à nouveau. Voici les résultats obtenus avec deux mélanges :

	Mélange d'oxydes expérimenté.			Ce O ² observé en précipi- tant par NH ³ .	Th O ² observé en précipi- tant par	Ce O ² p. 100		Th O ² p. 100	
					NH ³ et traitant par HF.				
	Th O ² .	Ce O ² .	+ Ce O ² .	par NH ³ .		pris.	obs.	pris.	obs.
1.	0,2819	0,0814	0,3633	0,0810	0,2805	22,40	22,29	77,60	77,21
2.	0,2372	0,0883	0,3255	0,0878	0,2365	27,14	26,97	72,86	72,66

Ces résultats sont satisfaisants.

J'ai également analysé par cette méthode un bain ⁽¹⁾ utilisé dans la fabrication des manchons éclairants.

Sa composition était définie sans plus de précision

10 parties de nitrate de cérium,
1000 » thorium.

Quelque hypothèse qu'on fasse sur l'état de ces nitrates, la proportion du cérium dans ce mélange ne diffère pas de plus de 10 pour 100 de celle exprimée par

1 partie de Ce O²,
99 » Th O².

5^{cm}³ de cette solution ont donné par l'ammoniaque un précipité de 0^g,9947 d'oxydes. L'analyse de ce mélange d'oxydes a donné :

⁽¹⁾ J'adresse mes remerciements très cordiaux à M. E. Urbain qui a bien voulu me procurer ce bain.

Poids d'oxydes expérimenté.	Ce Cl ³ obtenu.	Th O ² .	Ce O ² pour 100.	Th O ² pour 100.
0 ⁵ ,4762	0 ⁵ ,0079	0 ⁵ ,4692	1,15	98,53

Ce résultat est satisfaisant. Du reste la valeur de la méthode, en ce qui concerne le dosage du thorium, va être confirmée par les résultats obtenus avec des mélanges de thorium, de cérium et de glucinium.

CHAPITRE III.

SÉPARATION DU THORIUM ET DU GLUCINIUM.

Nous verrons au Chapitre suivant que, quand on traite le mélange des oxydes de cérium, de thorium et de glucinium par le mélange chlorurant de chlore et de bichlorure de soufre, le glucinium se retrouve tout entier à côté du thorium dans les produits distillés. L'idée qui se présente à l'esprit pour séparer ces deux métaux est de précipiter le thorium par un excès d'acide oxalique; on est alors amené, pour doser le glucinium, à détruire l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique; j'ai évité cette opération un peu délicate en séparant le thorium et le glucinium par un nouveau procédé.

J'ai utilisé la réaction indiquée en analyse qualitative pour la séparation du glucinium des éléments voisins, à savoir la solubilité de la glucine dans la soude ou dans la potasse; cette réaction, convenablement pratiquée, peut être employée à la séparation quantitative du thorium et du glucinium.

Le principe de la méthode consiste à faire tomber goutte à goutte, et en agitant la solution chaude contenant le thorium et le glucinium, dans la solution de soude concentrée et chaude; on laisse refroidir et l'on étend d'eau, en amenant à la concentration maxima que puissent supporter deux filtres sans cendres superposés; car, si l'on étend trop, la glucine se reprécipite. La thorine est séparée par

filtration de la solution sodique de glucine. La glucine est précipitée par l'ammoniaque dans la solution filtrée, préalablement acidifiée par l'acide chlorhydrique.

La thorine et la glucine ainsi obtenues retenant une proportion appréciable de sodium, il est nécessaire de les dissoudre dans l'acide chlorhydrique et de les précipiter une nouvelle fois par l'ammoniaque. La thorine obtenue, contenant un peu de silice (provenant soit de la soude à l'alcool employée, soit de l'attaque des vases), doit subir un traitement à l'acide fluorhydrique. La solution titrée de glucinium a été faite en partant d'un poids connu de chlorure de glucinium anhydre; le titre ainsi obtenu était très voisin de celui qu'a donné une précipitation par l'ammoniaque; du reste, pour la glucine comme pour la thorine, c'est la titration par l'ammoniaque qui a été adoptée pour les solutions initiales de ces éléments, puisque c'est finalement par ce réactif qu'ils sont précipités après séparation. Voici les résultats obtenus avec quatre mélanges différents; le détail des opérations sera indiqué après :

Mélange des oxydes pris.

	GLO.	ThO ² .	GLO	GLO	ThO ²	GLO pour 100		ThO ² pour 100	
			+ ThO ² .	obs.	obs.	pris.	obs.	pris.	obs.
1...	0,0147	0,5729	0,5876	0,0145		2,50	2,46	97,50	
2...	0,1195	0,2292	0,3487	0,1173		34,27	33,85	65,73	
3...	0,1509	0,1719	0,3228	0,1490		46,74	46,16	53,25	
4...	0,2113	0,1719	0,3832	0,2118	0,1726	55,14	55,27	44,86	45,04

Pour faire la séparation, avec le mélange 1, on opère de la manière suivante :

On dissout dans une capsule de porcelaine 21^g de soude NaOH, dans 125^{cm³} d'eau; on fait tomber dans cette solution, goutte à goutte et en agitant, la solution du mélange occupant 125^{cm³}; après refroidissement, on dilue à 550^{cm³}; le dosage est continué, comme il a été expliqué précédemment.

Dans les mélanges 2, 3 et 4, le volume initial de la solution des mélanges était encore voisin de 125^{cm³}.

Pour 2, le volume de la solution de soude était 150^{cm³} et elle contenait 25^g de soude NaOH.

Pour 3, le volume de la solution de soude était 150^{cm³} et elle contenait 32^g de soude NaOH.

Pour 4, le volume de la solution de soude était 150^{cm³} et elle contenait 35^g de soude NaOH.

Après refroidissement, et avant filtration, le volume des mélanges 2 et 3 a été amené à environ 600^{cm³}, et celui de 4 à environ 650^{cm³}.

Dans chaque cas, pour séparer la thorine de la glucine, la thorine est lavée trois fois par décantation, avec une solution de soude de concentration égale à celle qu'avait le mélange avant la filtration.

Un exemple particulier montre bien la nécessité de précipiter deux fois la glucine par l'ammoniaque après séparation; le mélange initial contenait :

GlO.....	0 ^g ,0123
ThO ²	0 ^g ,5554

On a trouvé 0^g,0154 de glucine, soit 20 pour 100 en trop, en faisant une seule précipitation par l'ammoniaque.

CHAPITRE IV.

SÉPARATION DU CÉRIUM, DU THORIUM ET DU GLUCINIUM.

J'ai étudié la séparation du cérium, du thorium et du glucinium, parce qu'on rencontre souvent ces éléments associés, dans certains minéraux comme la gadolinite et dans les cendres de manchons éclairants, la glucine entrant dans la composition du bain qu'on appelle la *fixine*.

J'ai pu effectuer la séparation quantitative de ces trois éléments en faisant agir le mélange de chlore et de bichlorure de soufre sur le mélange des trois oxydes dans

les conditions où a été faite la séparation du thorium et du cérium; le chlorure de thorium et le chlorure de glucinium distillent ensemble et on les sépare par le procédé indiqué au Chapitre précédent.

Je n'ai pas fait, comme pour le thorium et le cérium, d'étude séparée de la vitesse de volatilisation du chlorure de glucinium, parce que le chlorure de glucinium est plus volatil que le chlorure de thorium.

J'avais même songé à effectuer la séparation des trois éléments en faisant la distillation en deux phases : l'une à basse température où le seul chlorure de glucinium eût été distillé; une deuxième à température plus élevée (700° à 750°), où l'on aurait distillé le chlorure de thorium. J'ai dû renoncer à cette idée :

1^o Je n'ai pas réussi à distiller entièrement le glucinium sans entraîner de thorium ; 2^o en outre, la glucine étant plus difficilement attaquée que la thoriane par le mélange chlorurant, la transformation de la glucine en chlorure ne peut être achevée qu'à une température où le chlorure de thorium distille abondamment.

Le mélange des trois oxydes a donc été traité dans le courant de chlore et de bichlorure de soufre, comme l'a été le mélange binaire de thoriane et d'oxyde cérique. Les solutions utilisées ont été titrées en précipitant les hydroxydes par l'ammoniaque.

Le mélange des trois oxydes expérimenté a été également obtenu en les précipitant par l'ammoniaque dans une solution contenant le thorium, le cérium et le glucinium. Lorsque la séparation dans le mélange chlorurant est achevée, on pèse la nacelle pour y doser le cérium comme d'habitude.

Les eaux très acides contenant les produits distillés sont filtrées après rassemblement du soufre ⁽¹⁾, évaporées

(1) J'ai constaté que, dans aucun cas, ce soufre ne retenait de matière fixe.

au bain-marie, puis oxydées par l'acide nitrique lorsqu'elles n'occupent que 50cm^3 à 60cm^3 . L'évaporation, continuée au bain-marie, est ensuite achevée au bain de sable ; cette dernière opération est délicate, car le contenu de la capsule est au début formé par du sulfate cotonneux de thorium au fond d'un liquide riche en acide sulfurique ; il convient alors de ne chauffer que lentement pour éviter les projections.

En poursuivant ainsi la concentration, on observe que la quantité de sulfate cotonneux va en diminuant, et à un moment donné le contenu de la capsule est entièrement liquide. On peut alors conduire l'évaporation beaucoup plus rapidement, sans avoir à craindre de projections ; on la termine à 300° - 350° , lorsqu'il ne se dégage plus de fumées blanches.

Il reste alors au fond de la capsule un résidu blanc, mélange de sulfate anhydre de thorium et de sulfate de glucinium.

Pour dissoudre le sulfate de thorium anhydre, il est recommandé de le faire tomber par portions, et en agitant dans l'eau froide.

Comme le résidu précédent forme une couche mince, il se prête mal à cette manipulation ; j'ai réalisé sa dissolution complète en le reprenant par 125cm^3 à 150cm^3 d'eau froide additionnée de 2cm^3 d'acide chlorhydrique à 22° Baumé ; en chauffant ensuite au bain-marie et en agitant constamment, la liqueur qui était trouble s'éclaircit brusquement au bout de 5 à 10 minutes ; si l'on continue à chauffer, on ne tarde pas à voir se produire un dépôt de sulfate de thorium ; on saisit donc le moment où la liqueur s'est éclaircie pour la faire tomber dans la liqueur chaude de soude, de façon à effectuer la séparation du thorium et du glucinium ; l'analyse est continuée comme il a été dit au Chapitre III.

Il convient toutefois, dans le but de neutraliser la petite

quantité d'acide chlorhydrique ajoutée, de dissoudre quelques grammes de soude de plus que dans les mélanges correspondants de thorium et de glucinium, étudiés au Chapitre III.

Je donne ici le Tableau contenant les résultats des analyses de huit mélanges ternaires (cérium, thorium, glucinium); dans les quatre premiers, on a dosé seulement le cérium; dans les quatre suivants, les trois éléments ont été dosés.

Ce Tableau montre que la méthode convient à des mélanges en toutes proportions des trois éléments; sauf pour les teneurs inférieures à 10 pour 100, chaque élément y est dosé avec une erreur qui ne dépasse pas le centième. Ces résultats caractérisent une bonne méthode d'analyse.

J'ai étudié en détail la séparation du thorium et du cérium, parce qu'on peut la considérer comme type de séparation des chlorures fixes à température élevée (600° à 800°) et des chlorures de volatilité comparable à celle du chlorure de thorium, ou moins volatils; il est vraisemblable, en effet, qu'elle s'appliquera exactement à la séparation du thorium d'avec toutes les terres rares, même celles du groupe yttrique dont les chlorures paraissent un peu plus volatils que ceux du groupe cérique.

Elle trouve en outre une application intéressante dans l'analyse des mélanges éclairants; à ce point de vue, on a vu qu'elle a donné de bons résultats avec le bain éclairant. Je l'ai appliquée avec le même succès à l'analyse de cendres renfermant moins de 1 pour 100 de cérium (0,75 pour 100 de cérium). Ces cendres peuvent être attaquées directement par le mélange chlorurant; on pourra faire ainsi une analyse complète lorsqu'elles ne renferment pas de silice.

Il sera aisé, en effet, d'étendre la méthode appliquée au cas du mélange ternaire (thorium, cérium, glucinium) qu'on rencontre pratiquement à des cas plus complexes (tho-

rium, cérium, glucinium, magnésium, calcium). On sait combien la méthode de séparation du thorium et du cérium par l'hyposulfite était pénible, puisque, employée par MM. Frésenius et Hintz (¹), elle n'a pas demandé moins de cinq traitements.

Il est vraisemblable aussi qu'elle pourra être employée avec avantage à l'analyse des mélanges constituant la lampe Nernst formés de terres yttriques et de zircone, puisque le chlorure de zirconium est beaucoup plus volatil que celui de thorium.

ATTAQUE DE MINÉRAUX DIVERS.

Le procédé au chlorure de soufre paraît recommandable toutes les fois qu'on veut faire l'attaque de minéraux oxygénés, tant par la rapidité de l'attaque que par celle de l'ensemble des opérations analytiques.

J'ai pu doser ainsi rapidement le fer d'une série d'échantillons d'oligistes : l'attaque a été beaucoup plus rapide que par les procédés de la voie humide, et a conduit aux mêmes résultats.

CONCLUSIONS.

Les résultats nouveaux acquis au cours de cette étude peuvent se classer en deux groupes :

- 1° Préparation des chlorures anhydres ;
- 2° Application à l'analyse chimique.

I. *Préparation des chlorures anhydres.* — 1° J'ai poursuivi l'étude, commencée avec M. Matignon, de l'action du mélange de chlore et du corps désigné sous le nom de *bichlorure de soufre* sur les oxydes métalliques ; je l'ai étendue d'abord aux oxydes de zirconium, de glu-

(¹) FRÉSENIUS et E. HINTZ, *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, t. CXXXV, p. 525-554.

cinium, de scandium, de titane, de colombium et de tantale, puis à six oxydes du groupe des terres rares, que nous n'avons pas étudiés.

2° J'ai dégagé les conclusions de toute cette étude en montrant que l'emploi du mélange chlorurant constituait dans l'ensemble un bon mode de préparation des chlorures volatils et un procédé médiocre de préparation des chlorures fixes.

3° En appliquant les principes de la thermochimie à l'étude de l'action chlorurante sur les oxydes du mélange de chlore et de bichlorure de soufre, et du seul protochlorure de soufre S^2Cl^2 , je me suis rendu compte que le protochlorure de soufre devait être un agent chlorurant supérieur au mélange de chlore et de bichlorure pour la préparation des chlorures fixes.

4° J'ai pu préparer un certain nombre de chlorures volatils par l'action du protochlorure de soufre sur les oxydes; j'ai préparé de la même manière, en quantités quelconques, et parfaitement purs, un grand nombre de chlorures fixes, parmi lesquels onze chlorures du groupe des terres rares; parmi ceux-ci, les chlorures d'euporium, de gadolinium, de terbium, de dysprosium, de néo-ytterbium et de lutécium n'avaient jamais été obtenus.

L'action du protochlorure de soufre sur les oxydes constitue un bon mode de préparation des chlorures fixes.

J'ai en outre transformé exactement en chlorures un certain nombre de sels métalliques oxygénés par l'action du protochlorure de soufre.

5° J'ai fait une étude d'ensemble de la densité et du point de fusion des chlorures de terres rares, préparés par le protochlorure de soufre; j'ai observé ainsi que la série des densités présentait un maximum pour le chlorure de gadolinium, et un minimum pour le chlorure de dysprosium; que la série des points de fusion offrait un minimum avec le chlorure de terbium; j'ai observé en

outre que, pour l'une comme pour l'autre de ces deux propriétés, on passait d'une manière continue du groupe cérique au groupe yttrique.

6° J'ai étudié quelques propriétés chimiques des chlorures nouveaux, et j'ai été amené à préparer les oxychlorures de dysprosium et de gadolinium obtenus pour la première fois.

II. *Application à l'analyse chimique.*— J'ai appliqué ce procédé de chloruration à l'analyse des composés du tungstène et à la séparation du thorium d'avec le cérium, ou du cérium d'avec le thorium et le glucinium.

1° J'ai donné une méthode de séparation très exacte et très rapide de la silice et de l'acide tungstique soit dans l'acide silicotungstique ou ses sels, soit dans des mélanges synthétiques de ces deux corps.

2° J'ai montré avec le tungstate de soude qu'on pouvait commodément analyser les tungstates métalliques par l'emploi du mélange de chlore et de bichlorure de soufre.

3° Par l'analyse d'un certain nombre d'échantillons de wolframs, j'ai fait voir que ce procédé pouvait être employé avantageusement dans des cas très complexes.

En l'appliquant à la scheelite, j'ai fait l'analyse de tous les éléments de ce minéral, à l'exception du quartz.

4° J'ai effectué la séparation quantitative du thorium et du cérium dans des mélanges en toutes proportions de ces éléments; j'ai montré l'intérêt de la méthode pour des mélanges de faible teneur en cérium; j'ai établi qu'elle permet de doser le cérium à moins de 1 pour 100 de sa valeur dans des mélanges à plus de 10 pour 100 de cérium, et le thorium avec la même exactitude.

5° J'ai montré qu'on sépare quantitativement le thorium du glucinium par la dissolution de la glucine dans la soude.

6° J'ai appliqué la méthode de chloruration au chlore

et au bichlorure de soufre, à la séparation quantitative du cérium, du thorium et du glucinium dans des mélanges en toutes proportions de ces trois éléments. La méthode donne des résultats exacts.

Vu et approuvé :

Paris, le 28 janvier 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 28 janvier 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Caractères physico-chimiques des alliages.

Vu et approuvé :

Paris, le 28 janvier 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 28 janvier 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
44817 Quai des Grands-Augustins, 55.
